

**Stereoisomerisierung und Ringerweiterung
bei Styrylcyclopropanen**

Ein Beitrag zum Trimethylen-Problem

Johann Mulzer

1974



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551922_0015

Stereoisomerisierung und Ringerweiterung bei Styrylcyclopropanen

Ein Beitrag zum Trimethylen-Problem

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der

Fakultät für Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München



vorgelegt

von

Johann Mulzer

aus

Prien

1974



1. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Huisgen

2. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Binsch

Tag der mündlichen Prüfung: 31. Juli 1974

Meinen Eltern



Die vorliegende Arbeit wurde auf Vorschlag und unter Anleitung von Herrn Professor Dr. Rolf Huisgen im Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit vom Januar 1969 bis April 1973 durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer danke ich herzlich für die mir stets erwiesene Unterstützung bei der Durchführung und Niederschrift dieser Arbeit. Seine Anregungen, seine Kritik und zahlreiche Diskussionsstunden haben mir außerordentlich viel gegeben.

Großen Dank schulde ich Herrn H. Schulz und Frau M. Schwarz für die Anfertigung der Analysen, Herrn H. Huber und seinen Mitarbeitern für die Aufnahme der IR-, UV- und NMR-Spektren und viele Ratschläge in kinetischen Fragen. Den Herren P. Wolfgarth, N. Papadopoulos, K. Limburg und P. Bartl danke ich für fleißige Mitarbeit im Rahmen ihrer Forschungspraktika.

Last but not least gilt mein Dank meinen Kollegen und Freunden im Arbeitskreis. Ihre Hilfsbereitschaft hat mir die Zeit im Laboratorium angenehm gemacht.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
I. <u>Einleitung und Problemstellung</u>	1
A. Thermische Reaktionen des Cyclopropan; das Trimethylen als Zwischenstufe	1
B. Ringerweiterung und <u>cis-trans</u> -Isomerisierung von Vinylcyclopropan	4
II. <u>Synthesen und Eigenschaften der Vinylcyclopropan-Modelle</u>	9
A. Allgemeines zur Synthese	9
B. Darstellung und Eigenschaften der 2,2-Diphenyl-1-styryl-cyclopropane ...	10
1. 2,2-Diphenyl-cyclopropan-aldehyd	10
2. WITTIG-Olefinierungen	12
a. rac. 2,2-Diphenyl-1-(<u>cis</u> - und <u>trans</u> -styryl)-cyclopropan	12
b. rac. 2,2-Diphenyl-1-(<u>cis</u> - und <u>trans</u> -2-aryl-vinyl)-cyclopropane ..	15
c. optisch aktive 2,2-Diphenyl-1-(<u>cis</u> - und <u>trans</u> -2-aryl-vinyl)-cyclopropane	19
C. Darstellung und Eigenschaften der 1,2-Diphenyl-1-styryl-cyclopropane ...	21
D. Darstellung und Eigenschaften von 1,2,2-Triphenyl-1-(<u>cis</u> - und <u>trans</u> -styryl)-cyclopropan	24
1. 1,2,2-Triphenylcyclopropan-aldehyd	24
2. WITTIG-Olefinierung	26
III. <u>Versuche in der 2,2-Diphenyl-1-styryl-cyclopropan-Reihe</u>	28
A. Racemisierung der 2,2-Diphenyl-1-(<u>trans</u> -2-aryl-vinyl)-cyclopropane ...	28
1. 2,2-Diphenyl-1-(<u>trans</u> -styryl)-cyclopropan	28
a. Geschwindigkeitsmessung und Aktivierungsparameter	29
b. Lösungsmittelabhängigkeit	31
c. Einfluß von Säuren und Basen	33
2. Variation des 2-Aryl-vinyl-Restes und Racemisierungskonstante	34
B. Ringerweiterung der 2,2-Diphenyl-1-(<u>trans</u> -2-aryl-vinyl)-cyclopropane ..	35
1. Präparative Untersuchung	35
2. Kinetik	39
a. Methode und Aktivierungsparameter	40
b. Lösungsmittelabhängigkeit	42
c. Einfluß von Säuren und Basen	43

d. Variation des 2-Aryl-vinyl-Restes	44
C. Diskussion	45
1. Reaktionsschema	46
2. Diskussion der Elementarschritte	48
3. einige Grenzfälle	53
4. Substituenten-Effekte	59
5. Lösungsmittelabhängigkeit	64
D. Thermisches Verhalten der 2,2-Diphenyl-1-(<u>cis</u> -2-aryl-vinyl)-cyclopropane	65
1. Racemisierung des 2,2-Diphenyl-1-(<u>cis</u> -styryl)-cyclopropans	65
2. Racemisierung der 2,2-Diphenyl-1-(<u>cis</u> -2-aryl-vinyl)-cyclopropane ..	66
3. <u>cis-trans</u> -Isomerisierung der 2,2-Diphenyl-1-(<u>cis</u> -2-aryl-vinyl)- cyclopropane	69
a. 2,2-Diphenyl-1-(<u>cis</u> -styryl)-cyclopropan	69
b. 2,2-Diphenyl-1-(<u>cis</u> -2-aryl-vinyl)-cyclopropane	74
c. der Mechanismus der <u>cis-trans</u> -Isomerisierung	75
IV. Versuche in der 1,2,2-Triphenyl-1-styryl-cyclopropan-Reihe	86
A. 1,2,2-Triphenyl-1-(<u>trans</u> -styryl)-cyclopropan	86
1. präparative Untersuchungen	86
2. formalkinetische Behandlung	87
3. UV-spektroskopische Verfolgung der Ringerweiterung	91
4. Verfolgung der Drehwertsänderung	92
5. Reaktionsschema	93
B. Thermolyse des 1,2,2-Triphenyl-1-(<u>cis</u> -styryl)-cyclopropans	98
V. Versuche in der 1,2-Diphenyl-1-(2-aryl-vinyl)-cyclopropan-Reihe	98
A. <u>trans</u> -2-Aryl-vinyl-Systeme	98
1. Präparatives	98
2. kinetische Untersuchungen an <u>cis</u> - und <u>trans</u> -1,2-Diphenyl-1-(<u>trans</u> - styryl)-cyclopropan	101
3. Mechanismus	104
B. Thermolyse der 1,2-Diphenyl-1-(<u>cis</u> -styryl)-cyclopropane	111
1. Präparatives	111
2. Reaktionsschema	116

VI. Einfluß von Substituenten am Cyclopropan-Ring auf die Geschwindigkeiten von geometrischer Isomerisierung und Ringerweiterung	124
VII. Ist ein Trimethylen-Diradikal als Zwischenstufe zur Deutung von geometrischer Isomerisierung und Ringerweiterung von Vinylcyclopropanen erforderlich?	126

EXPERIMENTELLER TEIL

VIII. <u>Allgemeines</u>	139
A. Physikalische Messungen	139
B. Herkunft und Reinigung der Lösungsmittel	139
C. Dickschichtchromatographie	139
D. Herstellung einiger Ausgangsmaterialien	140
IX. <u>Synthese und Thermolyse der 2,2-Diphenyl-1-(cis- und trans-2-aryl-vinyl)-cyclopropane</u>	140
A. Rac. 2,2-Diphenyl-1-(<u>cis</u> - und <u>trans</u> -2-aryl-vinyl)-cyclopropane	140
1. 2,2-Diphenylcyclopropan-carbonsäure	140
2. Reduktion zum 2,2-Diphenylcyclopropan-aldehyd	141
3. Darstellung des 2,2-Diphenylcyclopropan-aldehyds durch 1,3-dipolare Cycloaddition an Acrolein	144
4. WITTIG-Olefinierungen des rac. 2,2-Diphenylcyclopropan-aldehyds . .	144
B. Synthesen der optisch aktiven 2,2-Diphenyl-1-(<u>cis</u> - und <u>trans</u> -2-aryl-vinyl)-cyclopropane	156
1. Racematspaltung der 2,2-Diphenylcyclopropan-carbonsäure	156
2. (R)-(+)-2,2-Diphenylcyclopropan-aldehyd	157
3. WITTIG-Olefinierungen des (R)-2,2-Diphenylcyclopropan-aldehyds . .	158
C. Qualitative Untersuchung der Racemisierung der 2,2-Diphenyl-1-(<u>cis</u> - und <u>trans</u> -2-aryl-vinyl)-cyclopropane	161
D. Ringerweiterung der 2,2-Diphenyl-1-(<u>trans</u> -2-aryl-vinyl)-cyclopropane . .	162
E. Thermolyse der 2,2-Diphenyl-1-(<u>cis</u> -2-aryl-vinyl)-cyclopropane	166
X. <u>Synthese und Thermolyse der 1,2-Diphenyl-1-(cis- und trans-2-aryl-vinyl)-cyclopropane</u>	167
A. Synthese der <u>cis</u> -1,2-Diphenyl-1-(<u>cis</u> - und <u>trans</u> -2-aryl-vinyl)-cyclopropane	167

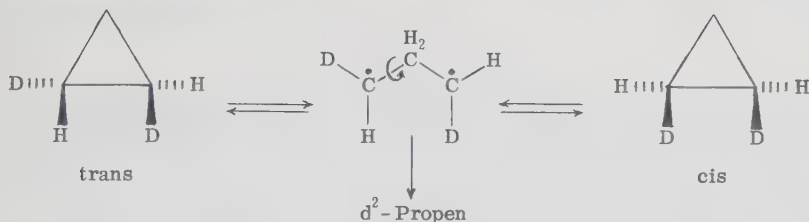
	Seite
B. Synthese der <u>trans</u> -1,2-Diphenyl-1-(<u>cis</u> - und <u>trans</u> -styryl)-cyclopropane . .	170
C. Thermolyse von <u>cis</u> - und <u>trans</u> -1,2-Diphenyl-1-(<u>trans</u> -2-aryl-vinyl)-cyclopropanen	172
D. Thermolyse von <u>cis</u> - und <u>trans</u> -1,2-Diphenyl-1-(<u>cis</u> -styryl)-cyclopropan . .	173
XI. <u>Synthese und Thermolyse von 1,2,2-Triphenyl-1-(trans- und cis-styryl)-cyclopropan</u>	175
A. Synthese der rac. Verbindungen	175
B. Thermolyse	178
C. Optisch aktives 1,2,2-Triphenyl-1-(<u>trans</u> -styryl)-cyclopropan	178
XII. <u>Reaktionskinetische Untersuchungen</u>	180
A. Messungen am 2,2-Diphenyl-1-styryl-cyclopropan-System	180
1. Racemisierung von 2,2-Diphenyl-1-(<u>trans</u> -styryl)-cyclopropan	180
2. Racemisierung der 2,2-Diphenyl-1-(<u>trans</u> -2-aryl-vinyl)-cyclopropane	184
3. Racemisierung von 2,2-Diphenyl-1-(<u>cis</u> -styryl)-cyclopropan	185
4. Racemisierung der 2,2-Diphenyl-1-(<u>cis</u> -2-aryl-vinyl)-cyclopropane	186
5. Ringerweiterung des 2,2-Diphenyl-1-(<u>trans</u> -styryl)-cyclopropan	186
6. Ringerweiterungen der 2,2-Diphenyl-1-(<u>trans</u> -2-aryl-vinyl)-cyclopropane	193
7. <u>cis-trans</u> -Isomerisierung von 2,2-Diphenyl-1-(<u>cis</u> -styryl)-cyclopropan	193
8. <u>cis-trans</u> -Isomerisierung der 2,2-Diphenyl-1-(<u>cis</u> -2-aryl-vinyl)-cyclopropane	197
B. Kinetische Untersuchungen am 1,2-Diphenyl-1-(<u>trans</u> -styryl)-cyclopropan-System	197
C. Kinetische Versuche mit 1,2,2-Triphenyl-1-(<u>trans</u> -styryl)-cyclopropan	201
1. Racemisierung	201
2. Ringerweiterung	203
<u>Zusammenfassung</u>	136
<u>Literaturverzeichnis</u>	209
Anhang	206

I. Einleitung und Problemstellung

A. Thermische Reaktionen des Cyclopropan; das Trimethylen als Zwischenstufe

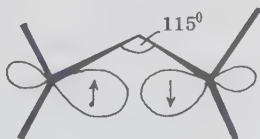
Cyclopropan bildet, wie schon lange bekannt, bei 500°C glatt Propen (Lit. 1). Daß eine reversible cis-trans-Isomerisierung am Dreiring diesen Vorgang begleitet, wird im Fall der 1,2-Disubstitution sichtbar: Erhitzt man trans-1,2-Dideuterio-cyclopropan auf 450°C und unterbricht die Reaktion nach 50% Umsatz, so isoliert man 25% cis-1,2-Dideuterio-cyclopropan neben 8% d_2 -Propen und 67% trans-1,2-Dideuterio-cyclopropan (Lit. 2). Ein Vergleich der Aktivierungsenergien E_a beider Gasreaktionen ergibt 64.2 kcal/mol für die cis-trans-Isomerisierung (Lit. 2) und 65.5 kcal/mol für die Propen-Bildung (Lit. 1).

Es hat an Versuchen nicht gefehlt, für beide Reaktionen getrennte einstufige Wege vorzuschlagen (Lit. 3). Andererseits ist es verlockend, im Trimethylen eine gemeinsame Zwischenstufe anzunehmen.



In jüngerer Zeit wurde das Trimethylen zu einem beliebten Objekt theoretischer Studien. Zu den zentralen Fragen gehörte: a. Besteht noch eine 1,3-Bindungsbeziehung? b. Wenn ja, ist sie von σ - oder π -Natur? Einige Vorschläge seien chronologisch geordnet.

BENSON (Lit. 4) beschreibt das Trimethylen als weitgehend klassisches Diradikal folgender Geometrie:



Zwischen den Radikalzentren soll eine σ -Wechselwirkung von ca. 10 kcal/mol bestehen, die sich als Rotationsschwelle bemerkbar macht. Die Recyclisierung zum Cyclopropan bedarf einer Aktivierungsenergie von ca. 9.3 kcal/mol.

Ein detaillierteres Bild entwirft HOFFMANN (Lit. 5). Seine Berechnungen nach dem Extended-Hückel-Verfahren beziehen sich auf den Energiegehalt von drei ausgezeichneten Konformationen des Trimethylens.

			
Bezeichnung	0.0	90.90	0.90
Energie (Lit. 5)	44	>52	52 kcal/mol
Bezeichnung	EE	FF	EF
Energie (Lit. 6)	50.0	48.4	52.6 kcal/mol

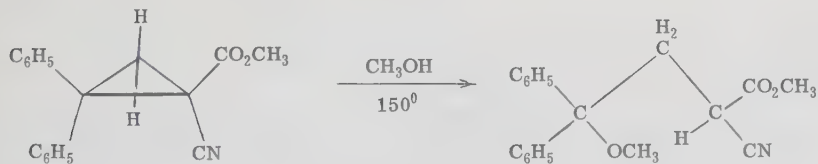
über dem Cyclopropan-Niveau

In der Geometrie des 0.0-Trimethylens besitzt die Spezies ein Energieminimum. Bei der Rotation einer Methylengruppe wird die 0.90-Anordnung durchlaufen; daraus ergibt sich für die Rotationsbarriere im Trimethylen ein Wert von 8 kcal/mol; dieser Energiebetrag wird näherungsweise für die π -Wechselwirkung der beiden Radikalzentren im 0.0-Trimethylen angesetzt. Der Vergleich von 0.90- und 90.90-Trimethylen spricht gegen eine σ -Bindung in letzterem. Beim Übergang 0.0-Trimethylen $\rightarrow$ Cyclopropan soll eine Schwelle von 1 kcal/mol überwunden werden. HOFFMANN sieht in der reversiblen Ringöffnung des Cyclopropan zum 0.0-Trimethylen einen conrotatorisch verlaufenden Synchronprozeß, welcher der Orbitalsymmetrie-Kontrolle unterliegt.

Aus ab-initio-Berechnungen von SALEM et al. (Lit. 6) ergeben sich drei energetisch ausgezeichnete Trimethylen-Konformere, die sich in ihrer Struktur von den HOFFMANNschen nur wenig unterscheiden. Das Energieminimum der flachen Potentialhyperfläche liegt mit 48.4 kcal/mol relativ zum Cyclopropan hier allerdings beim 90.90-Typ, der einen zentralen CCC-Winkel von 113° aufweist und als "face-to-face" (FF) bezeichnet wird. Der Übergang der einzelnen Konformerer ineinander sowie der Ringschluß vollziehen sich zwar ohne Aktivierungsbarrieren, doch sind für eine volle Rotation der endständigen Methylengruppe 4.2 kcal/mol erforderlich. Trimethylen und Cyclopropan

sind nicht durch orbitalsymmetrie-kontrollierte Prozesse miteinander verbunden. Die elektronische Struktur des Trimethylens faßt SALEM als kontinuierlichen, vom Substitutionstyp abhängigen Übergang zwischen Diradikal und Zwitterion auf (Lit. 6d). Insbesondere soll durch die Beimischung zwitterionischer Grenzstrukturen eine pyramidale Geometrie an den Radikal-Zentren erreicht werden, wobei die Pyramidenspitze nach außen weist. Die dadurch bedingte Verringerung der 1,3- σ -Wechselwirkung wird durch den Energiegewinn aus dieser nicht-ebenen Anordnung der Liganden an den Radikalzentren mehr als wettgemacht, so daß die neue Trimethylen-Spezies um ca. 6.2 kcal/mol stabiler ist als die sp^2 -konfigurierte. SALEMs Arbeiten sind für den Chemiker schwer durchschaubar, weswegen die oben angeführten Zahlenangaben ohne Gewähr angegeben werden. Vor allem für die besonders interessierende Frage der 1,3-Wechselwirkung lassen sich keine genaueren Angaben entnehmen.

Ein zwitterionisches Trimethylen tritt nach CRAM et al. bei der Thermolyse einiger Cyclopropane mit elektronenziehenden Substituenten auf; man beobachtet neben der Racemisierung auch eine Solvolyse (Lit. 7).

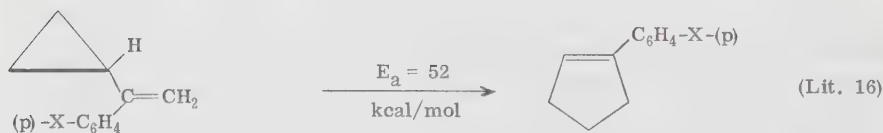
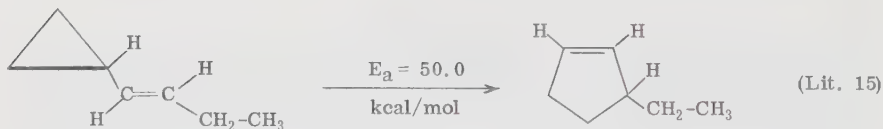
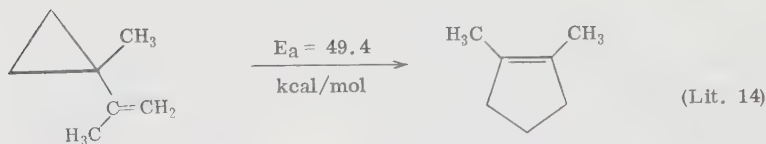
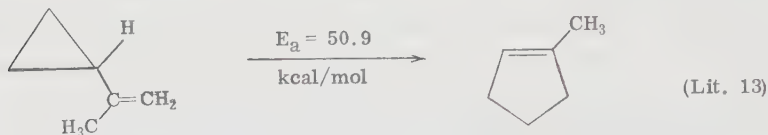


Zahlreich sind die Versuche, der conrotatorischen Bildung des HOFFMANNschen 0,0-Trimethylens aus dem Cyclopropan auf die Spur zu kommen. BERSON und BALQUIST thermolysierten optisch aktives Tetramethyl-cyclopropan- d_6 (Lit. 8), BERGMAN und CARTER optisch aktives cis- und trans-1-Äthyl-2-methyl-cyclopropan (Lit. 9), CRAWFORD und LYNCH optisch aktives 1,2-Diphenyl-cyclopropan (Lit. 10). In allen diesen Experimenten deutete der Geschwindigkeitsvergleich von Racemisierung und cis-trans-Isomerisierung auf eine Trimethylen-Zwischenstufe, in der Rotation und Ringschluß mit vergleichbarer Geschwindigkeit ablaufen. Eine Orbitalsymmetrie-Kontrolle war nicht nachweisbar.

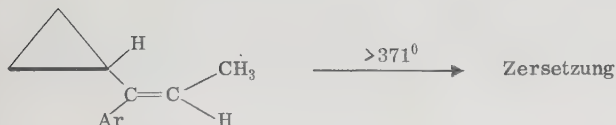
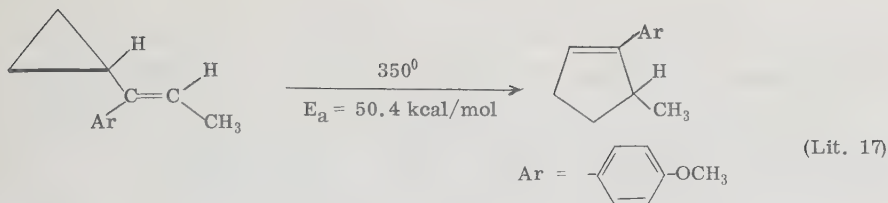
Am Rande erwähnt sei, daß das Trimethylen auch bei zahlreichen photochemischen Isomerisierungen von Cyclopropanen als Zwischenstufe postuliert wird (Lit. 11).

B. Ringerweiterung und cis-trans-Isomerisierung von Vinylcyclopropanen

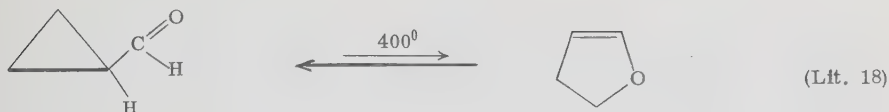
Vinylcyclopropan lagert sich bei 350-400°C glatt zu Cyclopenten um (Lit. 12). Triebkraft der Reaktion ist die Lösung der 28 kcal/mol betragenden Ringspannung des Cyclopropan. An einigen Beispielen sei die Variationsbreite der Umlagerung aufgezeigt.



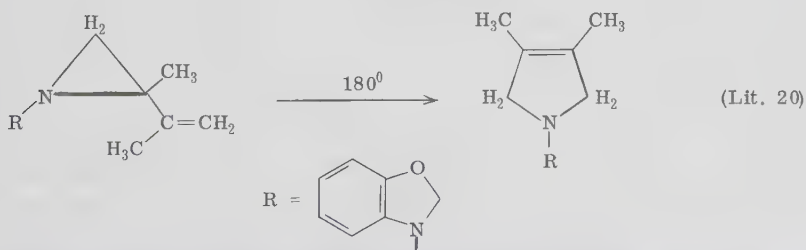
Bemerkenswerterweise versagt die Ringerweiterung, wenn die Vinylgruppe einen Substituenten in cis-Position zum Cyclopropanring trägt; das Vinylcyclopropan bleibt dann stabil oder bildet Ausweichprodukte (Lit. 17, 74).



Das Reaktionsschema Vinylcyclopropan $\rightarrow$ Cyclopenten läßt sich auch auf heteroanaloge Systeme ausdehnen, wie zwei Beispiele erläutern mögen. Interessanterweise läuft die Isomerisierung beim 2,3-Dihydrofuran - entgegen thermochemischen Überlegungen - im Sinne der Ringkontraktion ab.



Die thermochemischen Gruppeninkremente von BENSON (Lit. 19) ergeben für die Reaktionsenthalpie der Ringerweiterung des Vinylcyclopropanes und Formylcyclopropanes -20,5 bzw. -6,8 kcal/mol bei 25°C, 1 atm; dabei wurde für die Konjugationsenergie zwischen Doppelbindung und Cyclopropan 1 kcal/mol eingesetzt.

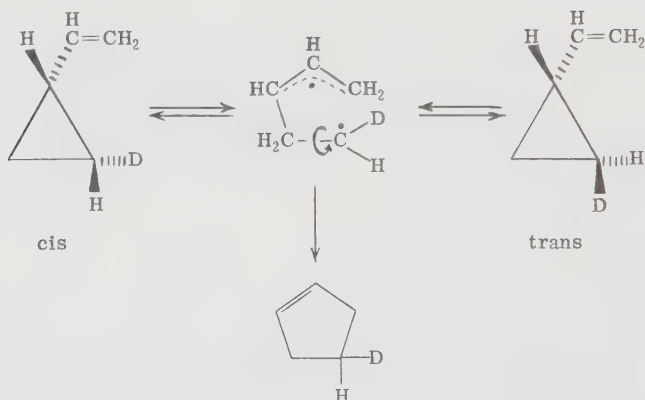


Neben der Ringerweiterung zeigen sich die Vinylcyclopropane auch zur cis-trans-Isomerisierung am Dreiring befähigt. WILLCOTT und CARGLE (Lit. 21) fanden bei der Thermolyse von trans-2-Deuterio-vinylcyclopropan, daß sich die Isomerisierung zum cis-2-Deuterio-vinylcyclopropan mindestens fünfmal rascher vollzieht als die

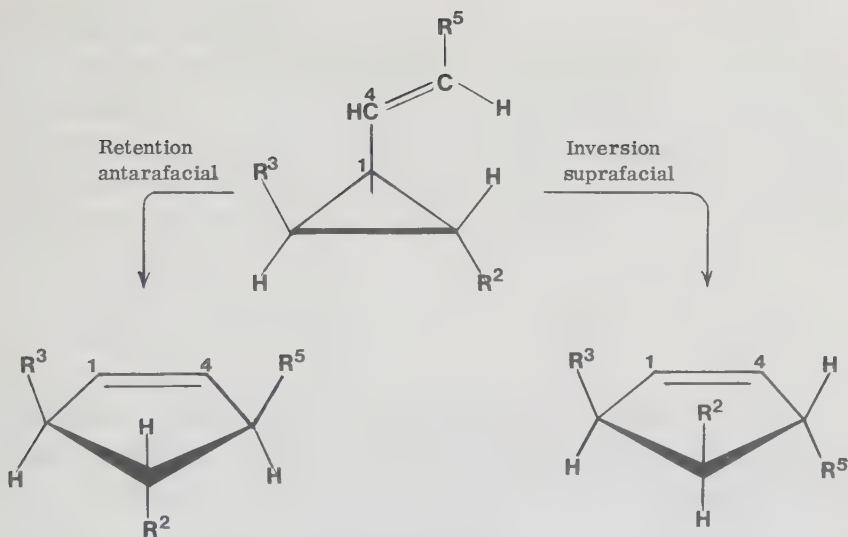
Bildung von Deuteriocyclopenten. Nach Befunden der gleichen Autoren (Lit. 21a) ist E_a für die cis-trans-Isomerisierung um 2.5 kcal/mol niedriger als für die Ringerweiterung.

Während die cis-trans-Isomerisierung wohl über ein allylstabiliertes Trimethylen-Diradikal verläuft, bestehen für die Ringerweiterung zwei Möglichkeiten.

a. Bildung des gleichen Trimethylen-Diradikals wie im Falle der geometrischen Isomerisierung und abschließende 1,5-Kombination der Radikalzentren; Cyclopenten-Bildung und cis-trans-Isomerisierung erscheinen als zwei um dieselbe Zwischenstufe konkurrierende Prozesse.

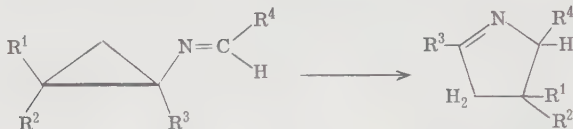


b. Sigmatrope 1,3-Wanderung des C-2 des Vinylcyclopropans nach C-5 mit den beiden stereochemischen Möglichkeiten der antarafacialen Wanderung unter Retention bzw. der suprafacialen unter Inversion am wandernden C-Atom 2 (Lit. 22).



In der Literatur findet sich bisher keine Bestätigung für Weg b, während Weg a mehrfach vorgeschlagen wurde. In einer unvollständigen Studie fanden ROTH und SCHMIDT (Lit. 23), daß cis- und trans-2-Methyl-1-(trans-propenyl)-cyclopropan bevorzugt trans-3,4-Dimethyl-cyclopenten liefern; es ist der Kurzbeschreibung nicht zu entnehmen, ob die Möglichkeit vorausgehender cis-trans-Isomerisierung im Cyclopropan geprüft wurde. Dies war der Fall bei einem von MAZZOCCHI und TAMBURIN (Lit. 24) untersuchten trisubstituierten Vinylcyclopropan. Das Verhältnis von cis-trans-Isomerisierung und Ringerweiterung wurde in präparativen Versuchen abgeschätzt. Die Resultate sprachen gegen die sigmatrope Verschiebung als Hauptreaktion, waren aber mit einem Nebeneinander mehrerer Mechanismen vereinbar. FREY (Lit. 25), der seine Auffassung mehrfach änderte, zeigte, daß Weg a energetisch möglich ist. Die Aktivierungsenergie für die Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung beträgt 49.6 kcal/mol, für die cis-trans-Isomerisierung des trans-1,2-Dideuterio-cyclopropan werden 64.2 kcal/mol benötigt (Lit. 2). Die Differenz von 14.6 kcal/mol wurde mit der im Übergangszustand der Vinylcyclopropan-Umlagerung weitgehend freigesetzten Mesomerieenergie des Allylradikals erklärt (Lit. 26). In untergeordnetem Ausmaß entsteht ein Gemisch von drei Pentadienen (Lit. 26a), die wohl einem der Propen-Bildung aus Cyclopropan analogen Reaktionsweg entstammen.

Im Münchner Arbeitskreis wurde die heteroanaloge Umlagerung phenylsubstituierter N-Aryliden-cyclopropylamine in 1-Pyrroline untersucht. SUSTMANN (Lit. 27), CAMELLA (Lit. 28) und SCHMOLKE (Lit. 29) erarbeiteten an N-Aryliden-Derivaten des 1-Phenyl-, 2-Phenyl-, des rac. und optisch aktiven 2,2-Diphenyl-, des cis- und trans-1,2-Diphenyl- sowie des rac. 1,2,2-Triphenyl-cyclopropylamins folgende Resultate.



a. Die Geschwindigkeit der Ringerweiterung zum 1-Pyrrolin hängt in hohem Ausmaß von der Phenylsubstitution ab; die Azomethine der 1- und 2-Phenyl-Reihe benötigen zur Umlagerung ca. 190°C, die der 2,2-Diphenyl-Reihe 150°C, die der 1,2-Diphenyl-Reihe 85°C und schließlich die der 1,2,2-Triphenyl-Reihe nur 50°C.

b. Die Racemisierung der N-Aryliden-2,2-diphenyl-cyclopropylamine verläuft bei 100°C ca. 125mal rascher als die Ringerweiterung. Substituenten im Benzyliden-Rest beeinflussen die Geschwindigkeiten beider Reaktionen wenig, wobei die Hammett-Beziehung nicht erfüllt ist. Der Übergang zum Naphthyliden- und 9-Anthryliden-Rest ist von Geschwindigkeitsanstieg begleitet, wobei die log k-Werte von Racemisierung und Ringerweiterung eine lineare Beziehung aufweisen. Racemisierung und Ringerweiterung lassen keinen Einfluß der Lösungsmittelpolarität erkennen, was als Hinweis für eine gemeinsame Zwischenstufe gewertet werden kann.

c. In der 1,2-Diphenyl-Reihe liegt die Geschwindigkeit der cis-trans-Isomerisierung (die hier der Racemisierung im 2,2-Diphenyl-Fall entspricht) etwa in gleicher Größenordnung wie die der Ringerweiterung. Ausgehend von cis- und trans-1,2-Diphenyl-Verbindung gelangt man zu Gemischen von cis- und trans-4,5-disubstituierten Pyrrolinen. Daß jeweils etwas mehr trans-Produkt aus dem cis-1,2-Diphenyl-Reaktanten entsteht, ist schwer verständlich und bedarf der Nachprüfung.

Die Gesamtheit der experimentellen Befunde, die für die thermischen Umlagerungen der N-Aryliden-1,2- und -2,2-diphenyl-cyclopropylamine vorliegen, läßt sich zwanglos mit der Annahme einer gemeinsamen Trimethylen-Zwischenstufe für Racemisierung, cis-trans-Isomerisierung und Ringerweiterung vereinbaren. Den stärksten Hinweis hierfür bietet die erwähnte lineare Beziehung zwischen den Logarithmen der Racemisierungs- und Ringerweiterungs-Geschwindigkeitskonstanten für dreizehn N-Aryli-

den-2,2-diphenyl-cyclopropylamine (Lit. 29).

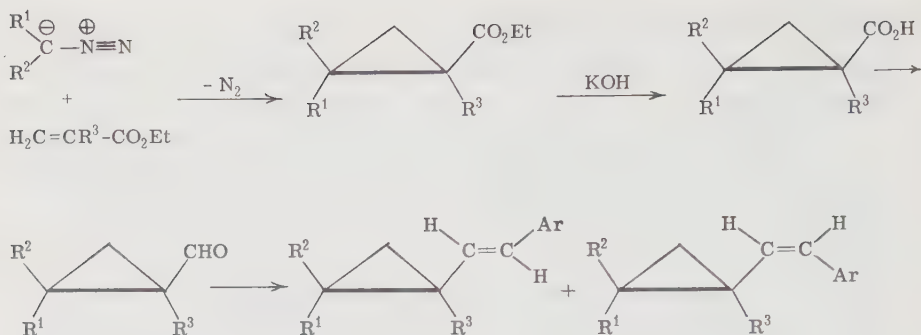
Anknüpfend an diese Untersuchungen ergab sich für die vorliegende Arbeit folgende Problemstellung:

- a. Wie verhalten sich die den obengenannten Azomethinen analogen 1-Styryl-1,2- und -2,2-diphenylcyclopropane bei der Thermolyse? Lassen sich Racemisierung bzw. cis-trans-Isomerisierung und Ringerweiterung in gleicher Weise feststellen wie im Falle der Aza-Analogen?
 - b. Wie beeinflussen hier Phenylsubstituenten die Geschwindigkeit?
 - c. Wie verändert die Variation des Styryl-Substituenten im 2,2-Diphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan die Geschwindigkeiten von Racemisierung und Ringerweiterung? Wie macht sich ein Wechsel im Lösungsmittel bemerkbar?
 - d. Ergeben sich Reaktivitätsunterschiede beim Übergang vom trans- zum cis-Styryl-Substituenten? Die leichte syn-anti-Isomerisierung bei Azomethinen läßt diese Frage erst beim All-Kohlenstoff-System auftreten.
 - e. Bietet eine gemeinsame Trimethylen-Zwischenstufe für Racemisierung bzw. cis-trans-Isomerisierung und Ringerweiterung die beste Interpretation? Kann man für die Ringerweiterung die sigmatrope synchrone 1,3-Verschiebung ausschließen?
- Eine erste Antwort auf Frage a gab bereits OHTA im Münchner Arbeitskreis (Lit. 30). Er synthetisierte 2,2-Diphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan und lagerte es bei 200°C glatt zum 3,4,4-Triphenyl-cyclopenten um.

II. Synthesen und Eigenschaften der Vinylcyclopropan-Modelle

A. Allgemeines zur Synthese

Zur Darstellung der cis- und trans-1-Styryl-Derivate des cis- und trans-1,2-Diphenyl-, 2,2-Diphenyl- und 1,2,2-Triphenyl-cyclopropan wurde folgender allgemeine Weg eingeschlagen. Durch 1,3-dipolare Cycloaddition (Lit. 31) geeignet phenylierter Diazomethane an Acrylsäure- bzw. α -Phenyl-acrylsäureester mit anschließender Stickstoff-Eliminierung und Verseifung der Estergruppe waren die entsprechenden Cyclopropan-carbonsäuren zugänglich. Diese wurden in die Aldehyde überführt, welche dann durch WITTIG-Reaktion (Lit. 32) mit Arylidenphosphoranen in ein cis-trans-Gemisch der gewünschten Olefine übergingen; Substitution im Styrylrest war leicht durch Variation des Arylidenphosphorans möglich.



OHTAS (Lit. 30) Synthese von rac. 2,2-Diphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan, welche in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition von Diphenyldiazomethan an trans-1-Phenyl-butadien mit anschließender Stickstoffabspaltung bestand, konnte aus folgenden Gründen nicht verallgemeinert werden: a. man kann keine optische Aktivität erzielen; b. einer breiten Variation des Substituenten an der Doppelbindung steht im Wege, daß die entsprechenden Butadiene unbekannt sind; c. cis-2-Aryl-vinyl-Verbindungen können nicht hergestellt werden.

B. Darstellung und Eigenschaften der 2,2-Diphenyl-1-styryl-cyclopropane

1. 2,2-Diphenyl-cyclopropan-aldehyd

Die Darstellung der 2,2-Diphenyl-cyclopropan-carbonsäure (1) aus Diphenyldiazomethan und Acrylsäure-methylester bei Raumtemperatur fand sich in Lit. 29 und 33. Ich verwendete Acrylsäure-äthylester, was den Ablauf der Synthese nicht merklich beeinflusste. Das in Lit. 29 beschriebene Auftreten des 2-Pyrazolins wurde unterdrückt, indem man das Diphenyldiazomethan sorgfältig von Alkalispuren befreite; andernfalls unterlag das primär gebildete 1-Pyrazolin einer basen-katalysierten Tautomerisierung zum 2-Pyrazolin, das kristallin anfiel und erst bei viel höherer Temperatur Stickstoff abspaltete. Für die Reduktion der 2,2-Diphenyl-cyclopropan-carbonsäure zum Aldehyd erprobte ich folgende Verfahren:

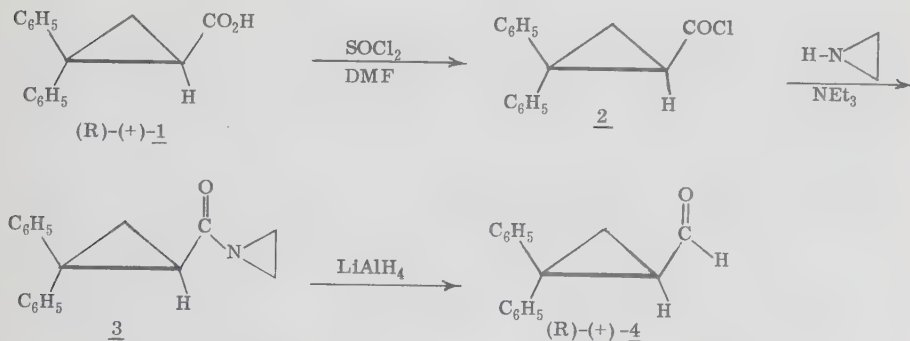
- Umsetzung des N-Methylanilids der Säure mit Lithiumalanat in Äther (Lit. 34);
- Umsetzung des Säure-imidazolids mit Lithiumalanat in Äther oder Tetrahydrofuran (Lit. 35);
- Umsetzung der Säure mit metallischem Lithium in flüssigem Methylamin (Lit. 36);

d. Überführung der Säure in den α -Ketophosphonsäure-diäthylester und anschließende Reduktion mit Natriumboranat zum α -Hydroxyphosphonsäureester, der durch Natronlauge in den Aldehyd und Phosphorigsäureester gespalten wurde (Lit. 37);

e. Umsetzung des Säure-aziridids mit Lithium-diäthoxy-aluminiumhydrid in Äther (Lit. 38);

f. Umsetzung des Säure-aziridids mit Lithiumalanat in Äther (Lit. 39).

Erfolgreich waren im vorliegenden Fall nur die Methoden d, e und f. Methode d erforderte drastische Bedingungen, e setzte die Darstellung von Lithium-diäthoxy-aluminiumhydrid voraus und bot keine Vorteile gegenüber f, das einfach durchzuführen war und sich als Methode der Wahl erwies. Die Carbonsäure 1 wurde mit Thionylchlorid/Dimethylformamid ins Chlorid 2 überführt, das kristallin anfiel. 2 setzte man mit Aziridin/Triäthylamin in Äther bei -20°C zum Aziridid 3 um, das ohne Isolierung bei 0°C mit ätherischem Lithiumalanat reduziert wurde. Hochvakuum-Destillation und Dick-schichtchromatographie an Kieselgel lieferte 2,2-Diphenyl-cyclopropan-aldehyd(4) in 50% Ausbeute.



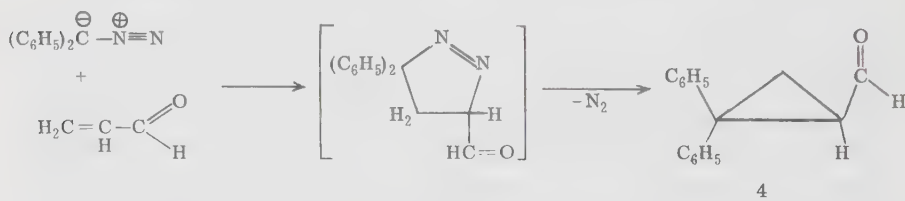
Das gleiche Verfahren ließ sich auch zur Darstellung von 4 in optisch aktiver Form verwenden. Die Spaltung der Säure 1 in optische Antipoden gelang nach einer Vorschrift von WALBORSKY (Lit. 40) mit Chinin in Aceton. Die früher (Lit. 33) gegebene Vorschrift, die Brucin als Hilfsbase vorsieht, führte zu geringen Ausbeuten.

Nur das Chininsalz der (+)-Säure wurde durch Umkristallisieren aus Aceton rein erhalten und lieferte nach Spaltung mit Salzsäure optisch reines (+)-1 vom Schmelzpunkt $149-151^{\circ}\text{C}$ und Drehwert $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = 226^{\circ}$. Das Chininsalz der (-)-Säure wurde aus den Mutterlaugen nur unrein gewonnen und lieferte (-)-1 mit $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -165^{\circ}$. Die weitere

Reinigung gelang durch Umkristallisieren des Brucinsalzes aus Aceton; die optisch reine Säure (-)-1 zeigte Schmelzpunkt 150-152°C und $[\alpha]_D^{25} = -231^0$. Die Ausbeuten, bezogen auf die Gesamtmenge an eingesetzter Säure, betrugen 36% für die (+)- und 22% für die (-)-Säure. WALBORSKY und Mitarbeiter (Lit. 40a) ermittelten die absoluten Konfigurationen von (+)- und (-)-1 durch Addition von Diphenyldiazomethan an Acrylsäure-menthylester bekannter absoluter Konfiguration; nach Verseifung des 2,2-Diphenyl-cyclopropancarbonsäure-menthylesters wurde 1 in bescheidener optischer Reinheit erhalten. Mit Hilfe der CRAMschen Regel (Lit. 40b) konnte aus der Konfiguration des Menthols auf die Konfiguration von 1 zurückgeschlossen werden, was zu den Zuordnungen (R)-(+)-1 und (S)-(-)-1 führte.

Wegen ihrer besseren Zugänglichkeit wurde nur mit der (R)-(+)-Säure weitergearbeitet; ihre Überführung in den optisch aktiven Aldehyd folgte obiger Methode. Reinigung durch Schichtchromatographie ergab kristallinen Aldehyd, der $[\alpha]_D^{25} = 150.5^0$ zeigt und niedriger (52-54°C) schmilzt als das Racemat (74-76°C). Man charakterisierte den Aldehyd durch sein 2,4-Dinitro-phenylhydrazon; das ¹H-NMR-Spektrum von (R)-(+)-4 war identisch mit dem des rac. Materials.

Ein nur für die Darstellung des rac. Aldehyds 4 brauchbares Verfahren bestand in der 1,3-dipolaren Cycloaddition von Diphenyldiazomethan an Acrolein. Das Primäraddukt spaltete spontan Stickstoff ab und lieferte den Aldehyd, der nach Destillation im Hochvakuum zu 70% rein anfiel.



2. WITTIG-Olefinierungen

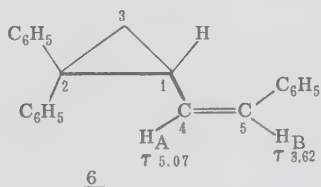
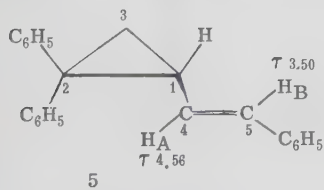
a. rac. 2,2-Diphenyl-1-(cis- und -trans-styryl)-cyclopropan

Die Durchführung der WITTIG-Reaktion folgte bekannten Vorschriften (Lit. 32). Das Benzyl-triphenyl-phosphonium-chlorid erhielt man aus Benzylchlorid mit Triphenylphosphin in siedendem Xylol. Die Überführung ins Phosphoran gelang mit verschiedenen Basensystemen: Phenyllithium in Äther oder Benzol, Butyllithium in Äther, Li-

thiumäthanolat oder Natriumäthanolat in Äthanol. Der letzten Variante, die das am wenigsten verunreinigte Rohprodukt lieferte, wurde der Vorzug gegeben. Vom Phosphoran, das in situ bei Raumtemperatur mit dem Aldehyd reagierte, wurden als der leichter zugänglichen Komponente vier Moläquivalente eingesetzt. Die Trennung der cis- und trans-Styryl-cyclopropane gelang durch präparative Schichtchromatographie an Kieselgel; Kristallisation aus Äthanol ergab die reinen Produkte.

Wie entscheidet man, welchem der beiden Olefine die cis- und welchem die trans-Styryl-Konfiguration zukommt? Die Zuordnung gründet sich auf chemische und spektrale Daten. OHTA (Lit. 30) überführte trans-1-Phenyl-1,3-butadien in das 2,2-Diphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan (5) und baute es mit Kaliumpermanganat zur bekannten 2,2-Diphenyl-cyclopropan-carbonsäure (1) ab. Das aus der WITTIG-Reaktion hervorgegangene Olefin mit dem niedrigeren R_F -Wert stimmte in Misch-Schmelzpunkt und spektralen Daten mit OHTAs Produkt überein. Das Olefin mit dem höheren R_F -Wert besitzt dann die cis-Styryl-Struktur 6.

Unabhängig davon gestatten auch spektrale Daten eine sichere Klärung der Strukturen. In den ^1H -NMR-Spektren (Abb. 1 und 2) findet man als Kopplungskonstanten der olefinischen Protonen 11,5 Hz für die cis- und 16 Hz für die trans-Styryl-Verbindung; erwartungsgemäß besitzt das trans-Olefin die größere Kopplungskonstante. Vinylcyclopropane liegen in der s-trans-Konformation vor, wenn die α -Position der Doppelbindung unsubstituiert ist (Lit. 41). H_A unterliegt deshalb in 5 und 6 dem Anisotropie-Effekt des zur Styrylgruppe cis-ständigen 2-Phenyls und ist nach höherem Feld verschoben als die in Lit. 42 angegebenen Inkremente zu errechnen gestatten.



Wesentlich für die τ -Werte von H_A in 5 und 6 ist die Stellung des vic. 5-Phenylrestes; der Übergang von der cis- H_A -Phenyl- (5) zur trans- H_A -Phenyl-Anordnung (6) läßt eine Verschiebung um ca. 0,5 ppm nach höherem Feld erwarten (Lit. 42). Dies steht mit den gefundenen Daten in Einklang und bestätigt die getroffene Strukturzuordnung. H_B steht unter dem starken abschirmenden Einfluß des Phenyls am gleichen C-Atom.

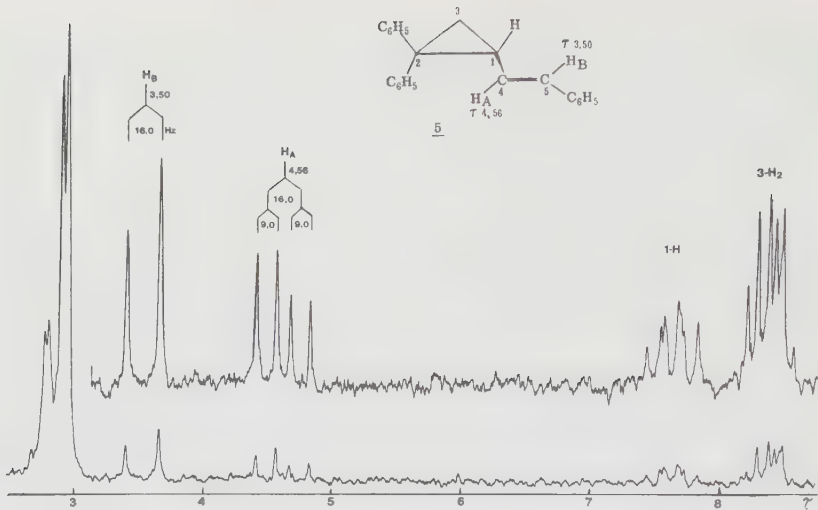


Abb. 1 ¹H-NMR-Spektrum von 2,2-Diphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan (**5**) bei 60 MHz in CDCl₃ mit TMS als internem Standard

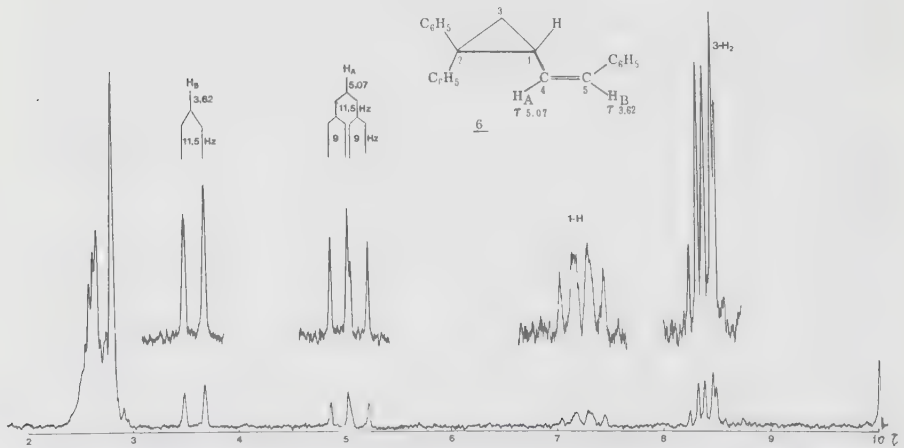


Abb. 2 ¹H-NMR-Spektrum von 2,2-Diphenyl-1-(cis-styryl)-cyclopropan (**6**) bei 60 MHz in CDCl₃ mit TMS als internem Standard

Im IR-Spektrum zeigt die trans-Verbindung 5 die charakteristische HC=CH-Wagging-Bande bei 969 cm^{-1} ; 6 besitzt in diesem Bereich nur schwache Banden. Die UV-Spektren bietet Abb. 3; in 5 absorbiert die Styryl-Gruppe bei 269 nm mit $\epsilon = 22500$, in 6 hingegen bei 259 nm mit $17\,000$. Diese hypsochrome Verschiebung unter Verringerung des Extinktionskoeffizienten ist charakteristisch für den Übergang des trans- zum cis-disubstituierten Olefin (Lit. 43).

Das cis-trans-Verhältnis der aus der WITTIG-Reaktion hervorgegangenen Olefine wurde aus dem Protonenresonanz-Spektrum des Rohproduktes durch Ausschneiden und Wägen der Signalfächen zu $1.5-1.3:1$ gefunden. Die Gesamtausbeute betrug 75% . Die wünschenswerte Verschiebung dieses Verhältnisses zugunsten des trans-Isomeren nach der Methode von SCHLOSSER (Lit. 44) gelang nicht.

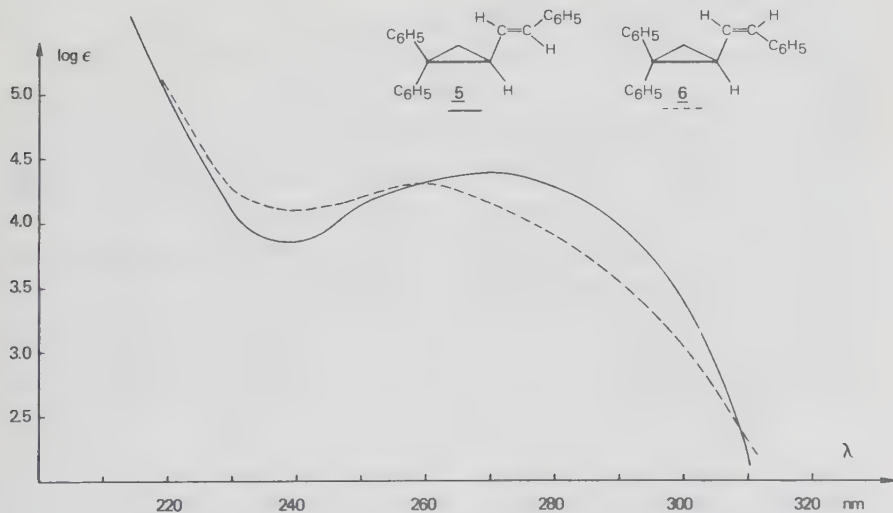
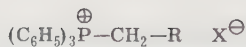


Abb. 3 UV-Absorption der Verbindungen 5 und 6 in Dekalin

b. rac. 2,2-Diphenyl-1-(cis- und -trans-2-aryl-vinyl)-cyclopropane

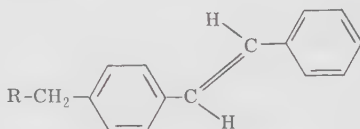
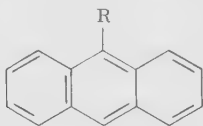
Die Phosphoniumsalze wurden aus den substituierten Benzylbromiden und Triphenylphosphin in siedendem Xylol hergestellt. Zur Gewinnung von 1-Naphthylmethylenphosphoniumchlorid (11) wurde 1-Chlormethyl-naphthalin mit Triphenylphosphin umgesetzt.



	R	X [⊖]
<u>7</u>	C ₆ H ₄ -NO ₂ -(4)	Br
<u>8</u>	C ₆ H ₄ -CH ₃ -(4)	Br
<u>9</u>	C ₆ H ₄ -Cl-(3)	Br
<u>10</u>	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(4)	Br
<u>11</u>	1-Naphthyl	Cl
<u>12</u>	9-Anthryl	J
<u>13</u>	C ₆ H ₄ -(<u>trans</u> -styryl)-(4)	Br

Anthracen-9-aldehyd (14) ergab in einer modifizierten LEUCKART-WALLACH-Reduktion 9-Dimethylaminomethylen-anthracen (15), das nach Quaternisierung mit Methyljodid in Äther 9-Anthrylmethylen-trimethyl-ammoniumjodid (16) lieferte. Beim Behandeln mit Triphenylphosphin in siedendem n-Butanol ging 16 in das 9-Anthrylmethylen-triphenyl-phosphoniumjodid (12) über; die Ausbeute, bezogen auf 14, war 72%.

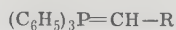
trans-4-Methyl-stilben (17) wurde durch MEERWEIN-Arylierung von p-Methylbenzoldiazoniumchlorid mit Zimtsäure erhalten (Lit. 45). Monobromierung der Methylgruppe mit N-Brom-succinimid (Lit. 46) führte zum trans-4-Brommethyl-stilben (18), das mit Triphenylphosphin ins p-(trans-Styryl)-benzyl-triphenyl-phosphoniumbromid (13) umgewandelt wurde. Die Ausbeute, bezogen auf 17, betrug 60%.



	R
<u>14</u>	CHO
<u>15</u>	CH ₂ -N(CH ₃) ₂
<u>16</u>	CH ₂ -N [⊕] (CH ₃) ₃ J [⊖]
<u>12</u>	CH ₂ -P [⊕] (C ₆ H ₅) ₃ J [⊖]

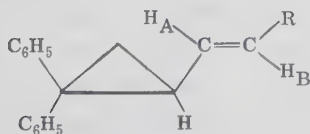
	R
<u>17</u>	H
<u>18</u>	Br
<u>13</u>	P [⊕] (C ₆ H ₅) ₃ Br [⊖]

Die Überführung der Phosphoniumsalze in die Methylene-phosphorane 7'-13' gelang mit folgenden Basensystemen:



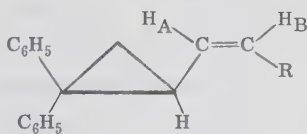
	R	Basensystem
<u>7'</u>	$\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2-(4)$	$\text{NaOC}_2\text{H}_5/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
<u>8'</u>	$\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3-(4)$	NaOC_2H_5 od. LiOC_2H_5 / $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ / $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$
<u>9'</u>	$\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}-(3)$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ / $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$
<u>10'</u>	$\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3-(4)$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ / $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ / $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$
<u>11'</u>	1-Naphthyl	NaOC_2H_5 / $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
<u>12'</u>	9-Anthryl	NaOC_2H_5 / $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ / C_6H_6
<u>13'</u>	$\text{C}_6\text{H}_4-(\text{trans-styryl})-(4)$	NaOC_2H_5 / $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Die in-situ-Umsetzung der Phosphorane mit rac. 2,2-Diphenyl-cyclopropan-aldehyd(4) führte zu cis-trans-Gemischen der erwarteten 2,2-Diphenyl-1-(2-aryl-vinyl)-cyclopropane. Nach Entfernung des Triphenylphosphinoxids wurde mit Schichtchromatographie an Kieselgel aufgetrennt; gelegentlich kristallisierte eine Komponente des Olefingemisches unmittelbar. Meist war die Kristallisationstendenz der Vinylcyclopropane gering; manche erstarrten selbst in reinem Zustand erst nach Wochen. 31 blieb ölig. Ausbeuten, cis-trans-Verhältnisse und Eigenschaften der dargestellten Olefine finden sich in den Tab. 1 und 2, in die auch die Grundkörper 5 und 6 aufgenommen sind.



trans

19 - 25



cis

26 - 32

Tab. 1 Ausbeuten und cis-trans-Verhältnisse der 2,2-Diphenyl-1-(2-aryl-vinyl)-cyclopropane

R	% Ausbeute (Nr.)	<u>cis-trans</u> -Verhältnis
C ₆ H ₅	75 (<u>5</u> , <u>6</u>)	1.4 : 1
C ₆ H ₄ -NO ₂ -(4)	77 (<u>19</u> , <u>26</u>)	3.3 : 1
C ₆ H ₄ -CH ₃ -(4)	83 (<u>20</u> , <u>27</u>)	2.7 : 1
C ₆ H ₄ -Cl-(3)	75 (<u>21</u> , <u>28</u>)	1.5 : 1
C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(4)	69 (<u>22</u> , <u>29</u>)	1.5 : 1
1-Naphthyl	82 (<u>23</u> , <u>30</u>)	3.2 : 1
9-Anthryl	80 (<u>24</u> , <u>31</u>)	2.5 : 1
C ₆ H ₄ -(<u>trans</u> -styryl)-(4)	89 (<u>25</u> , <u>32</u>)	1.8 : 1

Tab. 2 Schmelzpunkte und NMR-Daten (60 MHz, CDCl₃) der Vinylprotonen der 2,2-Diphenyl-1-(2-aryl-vinyl)-cyclopropane 5, 6, 19-32

Formel-Nr.	Konfiguration	R	Schmp. °C	τ -H _A	τ -H _B	J _{AB} (Hz)
<u>5</u>	trans	C ₆ H ₅	58-59	4.56	3.50	16.0
<u>6</u>	cis	C ₆ H ₅	88-89	5.07	3.62	11.5
<u>19</u>	trans	C ₆ H ₄ -NO ₂ -(4)	98-100	4.45	3.45	15.5
<u>26</u>	cis	C ₆ H ₄ -NO ₂ -(4)	112-113	4.87	3.62	11.0
<u>20</u>	trans	C ₆ H ₄ -CH ₃ -(4)	88-89	4.56	3.46	15.5
<u>27</u>	cis	C ₆ H ₄ -CH ₃ -(4)	62-63	5.13	3.68	11.0
<u>21</u>	trans	C ₆ H ₄ -Cl-(3)	77-79	4.51	3.51	15.5
<u>28</u>	cis	C ₆ H ₄ -Cl-(3)	67-68	5.04	3.69	11.0
<u>22</u>	trans	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(4)	61-63	4.60	3.50	15.5
<u>29</u>	cis	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(4)	83-84	5.12	3.66	11.5
<u>23</u>	trans	1-Naphthyl	108-110	4.40	a	15.0
<u>30</u>	cis	1-Naphthyl	107-108	4.85	3.15	11.5
<u>24</u>	trans	9-Anthryl	135-136	4.61	a	16.0
<u>31</u>	cis	9-Anthryl	Öl	4.52	a	11.0
<u>25</u>	trans	C ₆ H ₄ -(<u>trans</u> -styryl)-(4)	144-145	4.59	3.48	16.0
<u>32</u>	cis	C ₆ H ₄ -(<u>trans</u> -styryl)-(4)	125-127	5.09	3.61	11.0

a Signal liegt unter den Aromatenbanden.

Die Zuordnung der Konfiguration an der Doppelbindung gründet sich wie bei den Grundkörpern 5 und 6 auf den R_F -Wert (cis > trans) und spektrale Daten. Im IR-Spektrum zeigen die trans-Verbindungen die charakteristische out-of-plane-HC=CH-Schwingungsbande bei ca. 970 cm^{-1} , während die cis-Isomeren in diesem Bereich nur schwache Absorptionen aufweisen. Im UV-Spektrum erscheint der Styrol-Chromophor des cis-Isomeren stets bei kürzerer Wellenlänge mit niedrigerer Extinktion. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum findet sich beim cis-Olefin immer die kleinere (11.0-11.5 Hz), im trans-Olefin die größere (15.0-16.0 Hz) Kopplungskonstante der Vinylprotonen. Wie bei 5 und 6 gilt $\tau\text{-H}_A > \tau\text{-H}_B$, wobei durchweg $\tau\text{-H}_A$ bei der cis-Form größer ist als beim trans-Isomeren. Die einzige Ausnahme bieten die Anthryl-Verbindungen 24 und 31, in denen wohl die Koplanarität des aromatischen Substituenten mit der Doppelbindung gestört ist. Unproblematisch ist die Lage der Signale von H_B ; die starke Verschiebung nach tiefem Feld in 23, 30, 24 und 31 spiegelt den wachsenden Anisotropie-Effekt beim Übergang zum Naphthyl- bzw. Anthrylrest wider, während H_B in den Benzyliden-Abkömmlingen seine Lage kaum ändert.

c. Optisch aktive 2,2-Diphenyl-1-(cis- und trans-2-aryl-vinyl)-cyclopropane

Die WITTIG-Olefinierungen mit (R)-(+)-2,2-Diphenyl-cyclopropan-aldehyd wurden ganz wie unter a und b durchgeführt (Tab. 3). Nach der CAHN-INGOLD-PRELOG-Nomenklatur gehören die dabei entstandenen Vinylcyclopropane der (S)-Konfigurationsreihe an.

Tab. 3 Ausbeuten, Basensysteme und cis-trans-Verhältnisse bei der Darstellung optisch aktiver (S)-2,2-Diphenyl-1-(2-aryl-vinyl)-cyclopropane

R	Basensystem	% Ausbeute
C_6H_5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Li} / (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	93
$\text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2\text{-(4)}$	$\text{NaOC}_2\text{H}_5 / \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	78
$\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-(4)}$	$\text{NaOC}_2\text{H}_5 / \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	44
$\text{C}_6\text{H}_4\text{-Cl-(3)}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Li} / (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	50
$\text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3\text{-(4)}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Li} / (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	40
1-Naphthyl	$\text{NaOC}_2\text{H}_5 / \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	72
9-Anthryl	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Li} / \text{C}_6\text{H}_6$	79
$\text{C}_6\text{H}_4\text{-(trans-styryl)-(4)}$	$\text{NaOC}_2\text{H}_5 / \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	91

Die Ausbeuten beziehen sich auf dünn-schicht-chromatographisch reine Produkte und sind nicht optimiert. Die Trennung der Isomerengemische wurde wie in a durch Dick-schichtchromatographie an Kieselgel erzielt, soweit eine fraktionierte Kristallisation nicht gelang. Die cis-2-Aryl-vinyl-Verbindungen besaßen ausnahmslos negative, die trans-2-Aryl-vinyl-Verbindungen positive Drehwerte, obwohl beide der gleichen (S)-Reihe angehören. Die optisch aktiven Olefine waren in den R_F -Werten und den Protonenresonanz-Spektren identisch mit den entsprechenden Racematen; Schmelzpunkte und Drehwerte finden sich in Tab. 4.

Tab. 4 Schmelzpunkte und Drehwerte der optisch aktiven (S)-2,2-Diphenyl-1-(2-aryl-vinyl)-cyclopropane

Formel-Nr.	Konfiguration	R	Schmp. °C	$[\alpha]_D^{25}$ in Dekalin
(+)- <u>5</u>	trans	C_6H_5	85-86	+340°
(-)- <u>6</u>	cis	C_6H_5	Öl	-232°
(+)- <u>19</u>	trans	$C_6H_4-NO_2-(4)$	99-101	+191°
(-)- <u>26</u>	cis	$C_6H_4-NO_2-(4)$	91-93	-361°
(+)- <u>20</u>	trans	$C_6H_4-CH_3-(4)$	76-78	+268°
(-)- <u>27</u>	cis	$C_6H_4-CH_3-(4)$	Öl	-346°
(+)- <u>21</u>	trans	$C_6H_4-Cl-(3)$	100-102	+334°
(-)- <u>28</u>	cis	$C_6H_4-Cl-(3)$	54,5-56,5	-324°
(+)- <u>22</u>	trans	$C_6H_4-OCH_3-(4)$	76,5-78,5	+290°
(-)- <u>29</u>	cis	$C_6H_4-OCH_3-(4)$	Öl	-323°
(+)- <u>23</u>	trans	1-Naphthyl	112-114	+215°
(-)- <u>30</u>	cis	1-Naphthyl	86-88	-224°
(+)- <u>24</u>	trans	9-Anthryl	Öl	+ 71°
(-)- <u>31</u>	cis	9-Anthryl	Öl	- 87°
(+)- <u>25</u>	trans	$C_6H_4-(trans-styryl)-(4)$	148-150	+304°
(-)- <u>32</u>	cis	$C_6H_4-(trans-styryl)-(4)$	128-130	-543°

C. Darstellung und Eigenschaften der 1,2-Diphenyl-1-styryl-cyclopropane

Der Syntheseweg war derselbe wie bei den 2,2-Diphenyl-1-styryl-cyclopropanen. Die zusätzliche cis-trans-Isomerie am Cyclopropanring machte vier Olefine möglich, die alle rein dargestellt und charakterisiert wurden. Die Gewinnung der cis- und trans-1,2-Diphenyl-cyclopropan-carbonsäuren (33 und 34) und deren Konfigurationszuordnung fanden sich beschrieben (Lit. 27, 29). Die Umwandlung von 33 und 34 in die nicht isolierten Chloride 35 und 36 und Aziridide 37 und 38 sowie deren Reduktion zu den Aldehyden 39 und 40 erfolgten wie oben für das 2,2-Diphenyl-cyclopropyl-System beschrieben. Die Aldehyde wurden gleichfalls im Hochvakuum destilliert; eine schichtchromatographische Reinigung war nur beim trans-Aldehyd 40 nötig. Man erhielt den cis-1,2-Diphenyl-cyclopropan-aldehyd (39) zu 72%, den trans-Aldehyd 40 zu 53% Ausbeute. Die kristallinen Aldehyde wurden durch Semicarbazone sowie durch die Protonenresonanz- und IR-Spektren charakterisiert.

Die Olefinierung mit Benzyliden-triphenyl-phosphoran, bei der man Phenyllithium in Äther oder Natriumäthanolat in Äthanol als Basensysteme verwendete, wurde wie im Falle des 2,2-Diphenyl-cyclopropan-aldehyds durchgeführt. Schichtchromatographie an Kieselgel ermöglichte die Trennung der cis- und trans-Styryl-Verbindungen. Man erhielt aus 39 das cis-1,2-Diphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan (41) und das cis-1,2-Diphenyl-1-(cis-styryl)-cyclopropan (43) im Verhältnis 1 : 1.9 mit einer Gesamtausbeute von 82%, während ausgehend von 40 das trans-1,2-Diphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan (42) und das trans-1,2-Diphenyl-1-(cis-styryl)-cyclopropan (44) im Verhältnis 1 : 0.6 in zusammen 70% gewonnen wurden.

Analog stellte man aus 39 die (2-Aryl-vinyl)-cyclopropane 45-49 her. 45 und 46 traten bei 83% Gesamtausbeute im Verhältnis 1 : 1.5 auf, während 48 und 49 zu 77% im Verhältnis 1 : 2.5 anfielen. Die physikalischen Daten von 41-49 findet man in Tab. 5.

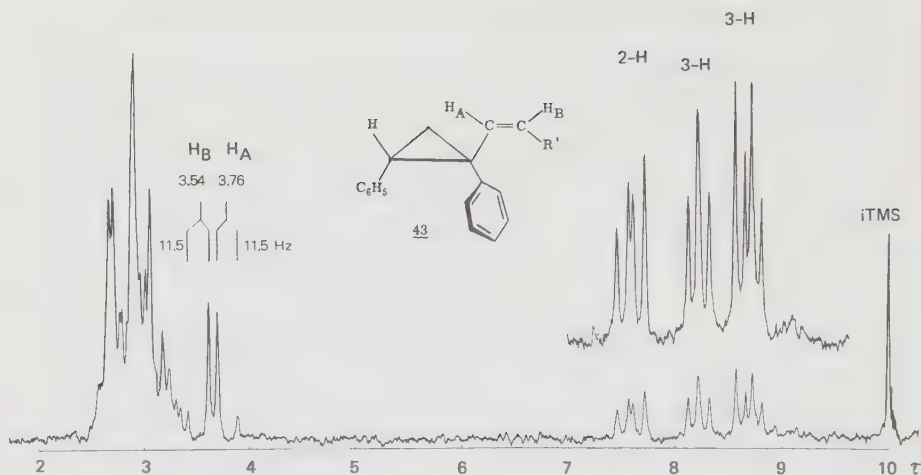
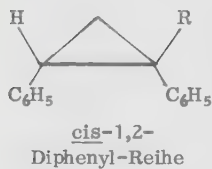
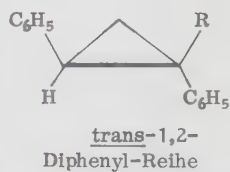
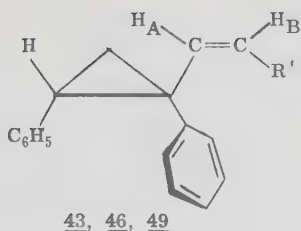
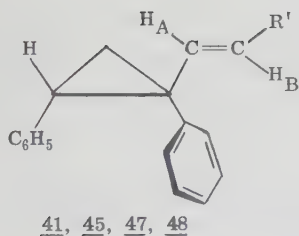
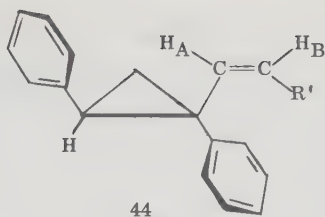
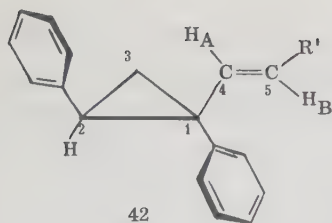


Abb. 4 ^1H -NMR-Spektrum von cis-1,2-Diphenyl-1-(cis-styryl)-cyclopropan (43) in CDCl_3 bei 60 MHz mit TMS als internem Standard ($\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$).



	R	
<u>33</u>	CO_2H	<u>34</u>
<u>35</u>	COCl	<u>36</u>
<u>37</u>	$\text{CO-N}(\text{CH}_2)_2$	<u>38</u>
<u>39</u>	CHO	<u>40</u>
<u>41</u>	<u>trans</u> - $\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	<u>42</u>
<u>43</u>	<u>cis</u> - $\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	<u>44</u>
<u>45</u>	<u>trans</u> - $\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3-(4)$	
<u>46</u>	<u>cis</u> - $\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3-(4)$	
<u>47</u>	<u>trans</u> - $\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3-(4)$	
<u>48</u>	<u>trans</u> - $\text{CH}=\text{CH}-\text{Naphthyl}-(1)$	
<u>49</u>	<u>cis</u> - $\text{CH}=\text{CH}-\text{Naphthyl}-(1)$	





Tab. 5 Schmelzpunkte und $^1\text{H-NMR}$ -Daten (CDCl_3 , 60 MHz) der 1,2-Diphenyl-1-(2-aryl-vinyl)-cyclopropane 41-49

Formel-Nr.	R'	Schmp. $^{\circ}\text{C}$	$\tau\text{-H}_A$	$\tau\text{-H}_B$	J_{AB} (Hz)
<u>41</u>	C_6H_5	79-80	3.82	4.08	15.0
<u>42</u>	C_6H_5	62-63	4.13	4.07	16.0
<u>43</u>	C_6H_5	73-74	3.76	3.54	11.5
<u>44</u>	C_6H_5	Öl	4.43	3.45	11.5
<u>45</u>	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-(4)}$	98-100	3.83	4.07	15.5
<u>46</u>	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-(4)}$	84-86	3.79	3.59	11.5
<u>47</u>	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3\text{-(4)}$	90-92	3.91	4.09	15.5
<u>48</u>	1-Naphthyl	Öl	3.80	3.30	16.0
<u>49</u>	1-Naphthyl	Öl	3.68	3.22	12.0

Die Struktur der vier Stereoisomeren 41-44 wurde mit mehreren Kriterien gesichert. Die trans-Styryl-Körper 41 und 42 besitzen niedrigere R_F -Werte als die cis-Styryl-Verbindungen 43 und 44; des weiteren sind die trans-Styryl-Verbindungen durch die höhere Kopplungskonstante der Vinylprotonen im Kernresonanz- und die intensive

HC=CH-Wagging-Bande im IR-Spektrum bei ca. 970 cm^{-1} ausgezeichnet. In den chemischen Verschiebungen von H_A und H_B spiegeln sich cis- und trans-Anordnung des Styryl-Restes und Stellung der 2-Phenylsubstituenten wider. In 41 erscheint das Signal von H_B um 0.54 ppm bei höherem Feld als in 43, was sich aus dem nur in 41, nicht aber in 43 wirksamen diamagnetischen Abschirm-Effekt des 1-Phenyls erklärt. Dieselbe Feststellung macht man beim Vergleich von 42 und 44; hier beträgt der Unterschied der chemischen Verschiebungen von H_B 0.62 ppm. Beim Übergang von 41 nach 42 gerät H_A in den Abschirmkegel des 2-Phenyls, was den τ -Wert um 0.31 ppm erhöht; der entsprechende Betrag beim Paar 43/44 ist 0.67 ppm. Auch bei der Gegenüberstellung von 41 und 44 sowie von 42 und 43 werden die Einflüsse der 1- und 2-Phenylreste auf die Verschiebungen von H_A und H_B deutlich sichtbar; H_A erscheint in 41 bei tieferem Feld als in 44, während für H_B das Gegenteil gilt. Entsprechend sind $\tau\text{-}H_A$ und $\tau\text{-}H_B$ in 42 größer als in 43.

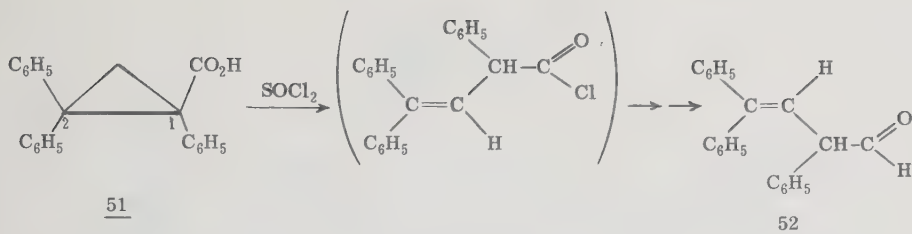
Die auf der Stufe der 1,2-Diphenyl-cyclopropan-carbonsäuren getroffene Strukturzuordnung wird also bei den Styryl-cyclopropanen bestätigt.

D. Darstellung und Eigenschaften von 1,2,2-Triphenyl-1-(trans- und cis-styryl)-cyclopropan

1. 1,2,2-Triphenyl-cyclopropan-aldehyd

1,3-Dipolare Cycloaddition von Diphenyl-diazomethan an α -Phenyl-acrylsäure-äthylester mit nachfolgender Stickstoffabspaltung führte zu 91% des kristallinen 1,2,2-Triphenyl-cyclopropan-carbonsäure-äthylesters (50). Das Chiralitäts-Zentrum an C-1 verursacht unterschiedliche chemische Verschiebungen der Äthyl- CH_2 -Protonen im Kernresonanz-Spektrum.

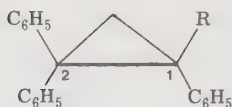
Die Esterhydrolyse mit äthanolischer Kalilauge verlief wegen der beträchtlichen sterischen Hinderung sehr langsam; erst dreitägiges Kochen lieferte 90% Carbonsäure 51. Unterwarf man 51 den oben bewährten Reduktionsbedingungen (Überführung ins Chlorid und Aziridid und anschließende Umsetzung mit Lithiumalanat), erhielt man nicht den erwarteten 1,2,2-Triphenyl-cyclopropan-aldehyd (54), sondern eine Verbindung, in der wahrscheinlich 2,4,4-Triphenyl-buten-(3)-al (52) vorliegt. Heterolyse der hochsubstituierten 1,2-Bindung des Cyclopropanes durch die LEWIS-Säure-Wirkung des Thionylchlorids könnte die Bildung von 52 erklären.



Die Synthese von 54 aus der Carbonsäure 51 gelang unter Vermeidung stark saurer Bedingungen auf folgendem Umweg. Mit Lithiumalanat reduzierte man 51 in 99% Ausbeute zum 1,2,2-Triphenyl-cyclopropyl-carbinol (53), das mit Chromtrioxid in Pyridin zu 90% in den 1,2,2-Triphenyl-cyclopropan-aldehyd (54) überführt wurde.

Zur Racematspaltung gewann man das Brucinsalz von (+)-51 durch Umsetzung mit einem Äquivalent Brucin in Aceton; die Ausbeute betrug 41% (82% bezogen auf die (+)-Form). Rückspaltung des Salzes mit Salzsäure ergab reines (+)-51 mit $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = 296^{\circ}$. (-)-51 wurde weniger rein in zwei Fraktionen gewonnen: $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -248^{\circ}$ und -221° . Bezogen auf die eingesetzte rac. Säure erhielt man 31% (+)- und 27% (-)-51. Die Darstellung des optisch aktiven Aldehyds (+)-54 aus (+)-51 gelang mit ähnlichen Ausbeuten auf dem oben beschriebenen Weg. Die Racematspaltung von 51 war schon von CARMELLA (Lit. 47) im Münchner Laboratorium unter Verwendung von Brucin und Aceton mit etwas abweichenden Ergebnissen durchgeführt worden. Er erhielt 27% (-)-51 mit $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -213^{\circ}$ und 4% (+)-51 mit 210° .

Ohne Beweis soll für die (+)-Verbindungen von 1,2,2-Triphenyl- und 2,2-Diphenyl-cyclopropan-Reihe dieselbe Anordnung des Restes R angenommen werden. Wegen des Austausches von 1-H gegen C_6H_5 gehört (+)-1,2,2-Triphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan (+)-55 (S. 28) dann ebenso wie das (+)-2,2-Diphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan (+)-5 der (S)-Reihe an.



	rac.	R	(+)		
	Schmp. °C		Schmp. °C	$[\alpha]_D^{25}$	
<u>50</u>	80-82	CO ₂ C ₂ H ₅	-	-	-
<u>51</u>	212-214	CO ₂ H	202-204	296 ⁰	(+)- <u>51</u>
<u>53</u>	127-128	CH ₂ OH	158-160	126 ⁰	(+)- <u>53</u>
<u>54</u>	121-123	CHO	125-127	334 ⁰	(+)- <u>54</u>

2. WITTIG-Olefinierung mit Benzyliden-triphenyl-phosphoran

Der rac. Aldehyd 54 wurde mit Benzyl-triphenylphosphonium-chlorid und Natrium-äthanolat in Äthanol zum 1,2,2-Triphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan (55) und dem cis-Isomeren 56 umgesetzt. Die Trennung des Olefingemisches, das zu 90% anfiel, gelang durch fraktionierte Kristallisation aus Petroläther. Das Verhältnis 55 : 56 betrug überraschenderweise 3,7 : 1.

Die Konfigurationszuordnung gründet sich wiederum auf spektrale Daten. Das ¹H-NMR-Spektrum von 55 (Abb. 5) zeigt für die Vinylprotonen H_A und H_B ein zum Singulett entartetes AB-System bei τ 4.10. Die Substituenteneinflüsse auf die Signallagen beider Protonen sind also zufällig gleich. In 56 ist H_B der Abschirmung durch den 1-Phenylrest entzogen; seine Absorption verschiebt sich nach tieferem Feld (τ 3.68), während H_A weiterhin dem Einfluß des cis-ständigen 2-Phenylrestes ausgesetzt ist und daher seine Lage weniger stark ändert (τ 3.82). Die cis-Kopplungskonstante beträgt J_{AB} = 11,5 Hz (Abb. 6). Die Zuordnung von H_A und H_B bei 56 ist nicht sicher.

Das IR-Spektrum von 55 zeigt die charakteristische out-of-plane-Deformationsschwingung bei 978 cm⁻¹ (trans-disubstituiertes Äthylen), während 56 in diesem Bereich nur schwache Banden aufweist.

Die Olefinierung des Aldehyds (+)-54 mit Benzyliden-triphenyl-phosphoran verlief analog; auch hier wurde die trans-Styryl-Verbindung (S)-(+)-55 unmittelbar aus dem Rohprodukt kristallin erhalten. Ihr Drehwert beträgt $[\alpha]_D^{25} = +107^0$ in Benzol; in Dekalin fand man bei niedrigen Wellenlängen stark negative Drehwerte:

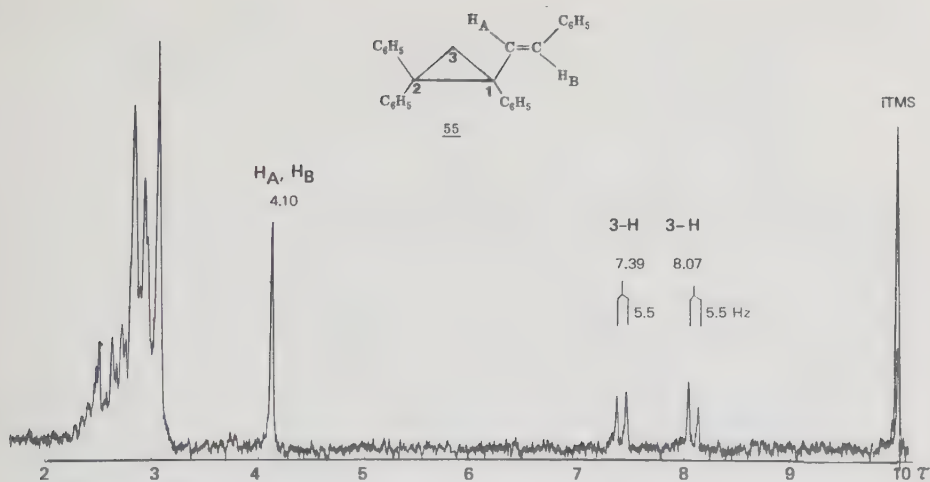


Abb. 5 ¹H-NMR-Spektrum von 1,2,2-Triphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan (**55**) in CDCl₃ bei 60 MHz mit TMS als internem Standard

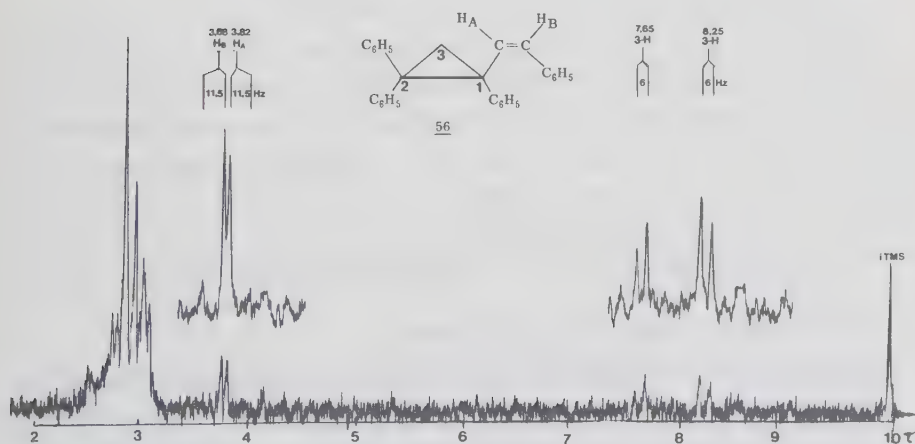
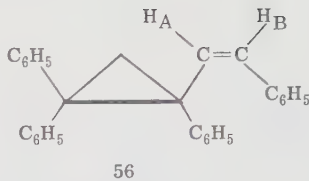
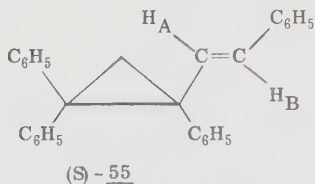


Abb. 6 ¹H-NMR-Spektrum von 1,2,2-Triphenyl-1-(cis-styryl)-cyclopropan (**56**) in CDCl₃ bei 60 MHz mit TMS als internem Standard

$[\alpha]^{25}$ bei 365 nm -310°
 405 nm -62°
 436 nm 0°
 546 nm $+46^\circ$
 578 nm $+44^\circ$

Auf die Isolierung des optisch aktiven 56 wurde verzichtet.



<u>55</u>			<u>56</u>
rac.	(S)-(+)		rac.
122-123 ⁰	124-125 ⁰	Schmp. ⁰ C	140-141 ⁰ C

III. Versuche in der 2,2-Diphenyl-1-styryl-cyclopropan-Reihe

Wie schon in der Einleitung ausgeführt, gehen Vinylcyclopropane die reversible cis-trans-Isomerisierung am Dreiring und die Ringerweiterung um zwei C-Atome zum Cyclopenten-Derivat ein. Im vorliegenden Fall tritt an die Stelle der cis-trans-Isomerisierung die Racemisierung, die einem glücklichen Umstand zufolge getrennt von der Ringerweiterung untersucht werden kann.

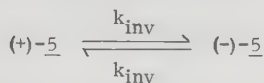
A. Racemisierung der 2,2-Diphenyl-1-(trans-2-aryl-vinyl)-cyclopropane

1. 2,2-Diphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan

Erhitzte man (S)-(+)-5 in Dekalin auf 120⁰ und unterbrach in geeigneten Zeitabständen, stellte man eine stetige Abnahme des Drehwertes fest. Daß dieser Verlust an optischer Aktivität nur auf die Racemisierung von (+)-5 zurückzuführen ist, bewies das Kernresonanz-Spektrum: selbst nach Abnahme des Drehwertes auf 1/10 der Anfangsgröße fand man auch bei hoher Verstärkung nur die Signale von 5. Nach Erreichen der Null-Drehung wurde rac. 5 in hoher Ausbeute kristallin isoliert.

a. Geschwindigkeitsmessung und Aktivierungsparameter

Für die Racemisierung von (+)-5 gilt folgendes einfache kinetische Schema:



Geht man von reinem (+)-5 aus, gilt für die Konzentration von (+)-5 zur Zeit t Gl. (1).

$$\ln \frac{[(+)\text{-}5]_0 - [(+)\text{-}5]_\infty}{[(+)\text{-}5]_t - [(+)\text{-}5]_\infty} = 2 k_{\text{inv}} \cdot t \quad (1)$$

Die Indizes 0 und ∞ bedeuten den Zeitpunkt des Anfangs und der vollzogenen Gleichgewichtseinstellung. Die Konzentration von (+)-5 ist mit dem Drehwinkel α linear verknüpft. Also gilt mit $\alpha_\infty = 0^\circ$:

$$\ln \frac{\alpha_0}{\alpha_t} = 2 k_{\text{inv}} \cdot t \quad (2)$$

$$2,303 \cdot \log \alpha_0 / \alpha_t = k_{\text{rac}} \cdot t \quad (3)$$

Die experimentell nach Gl. (3) bestimmte Geschwindigkeitskonstante ist also $k_{\text{rac}} = 2 k_{\text{inv}}$.

Bei allen mit (+)-5 durchgeführten Messungen galt Gl. (3), d.h. es wurde nach hinreichend langer Zeit wirklich $\alpha = 0^\circ$ erreicht, was den großen Geschwindigkeitsvorsprung der Racemisierung vor der Ringerweiterung unterstreicht.

Tab. 6 enthält die k_{rac} -Werte für vier verschiedene Temperaturen über einen Bereich von 29°C . Abb. 7 zeigt, daß Gl. (3) bis zu hohen Umsätzen erfüllt wird; die RG-Konstanten waren innerhalb $\pm 1\%$ reproduzierbar.

Aus den k_{rac} -Werten der Tab. 6 wurden mit dem Rechenprogramm ARRHEY (Lit. 48) die Aktivierungsparameter nach ARRHENIUS und EYRING ermittelt. Zur Bestimmung der Fehlergrenzen wurde bei den RG-Konstanten $\pm 5\%$, bei den Temperaturen $\pm 0,3^\circ\text{C}$ Unsicherheit angenommen. Da beide Annahmen einen großzügigen Spielraum lassen, stellen die errechneten Fehlergrenzen in den Aktivierungsdaten die wohl größtmöglichen dar (Tab. 6). Die graphische Auswertung zeigte nur geringe Streuung der Meßpunkte um die Ausgleichsgerade.

Tab. 6 RG-Konstanten, Halbwertszeiten und Aktivierungsparameter nach **ARRHENTUS** und **EYRING** für die Racemisierung von 2,2-Diphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan (+)-5 (0,02-0,03 mol/l) bei verschiedenen Temperaturen in Dekalin

Temperatur °C	$k_{\text{rac}} \cdot 10^4$ (s ⁻¹)	Halbwertszeit (min)	Messung bis % Umsatz	
99,5	0,469	246	81	
99,5	0,469	246	86	
109,6	1,32	87,5	87	
109,6	1,30	89	86	
119,4	3,33	34,8	91	
119,4	3,33	34,8	90	
128,7	7,44	15,5	90	
128,7	7,35	15,7	89	
E_a (kcal/mol)	log A	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (Clausius)	$\Delta G^\ddagger$ bei 100°C (kcal/mol)
28,2 ± 0,8	12,2 ± 0,4	27,5 ± 0,8	-5,1 ± 2,1	29,4 ± 0,1

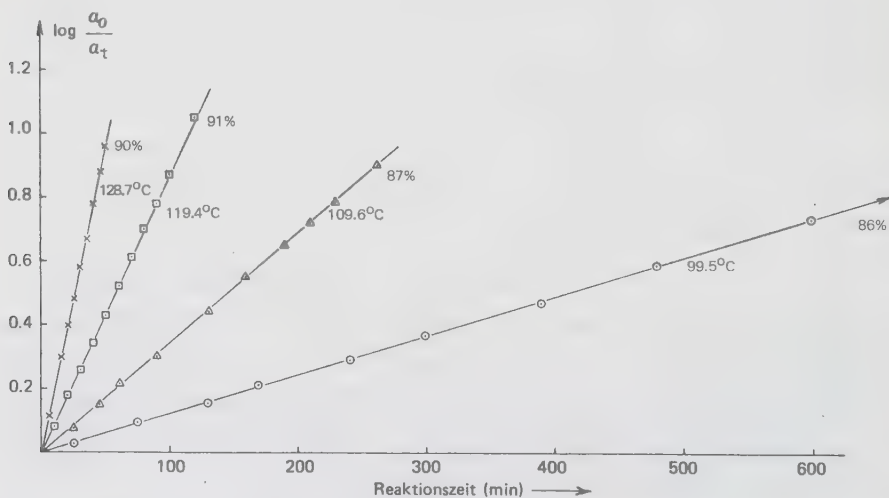
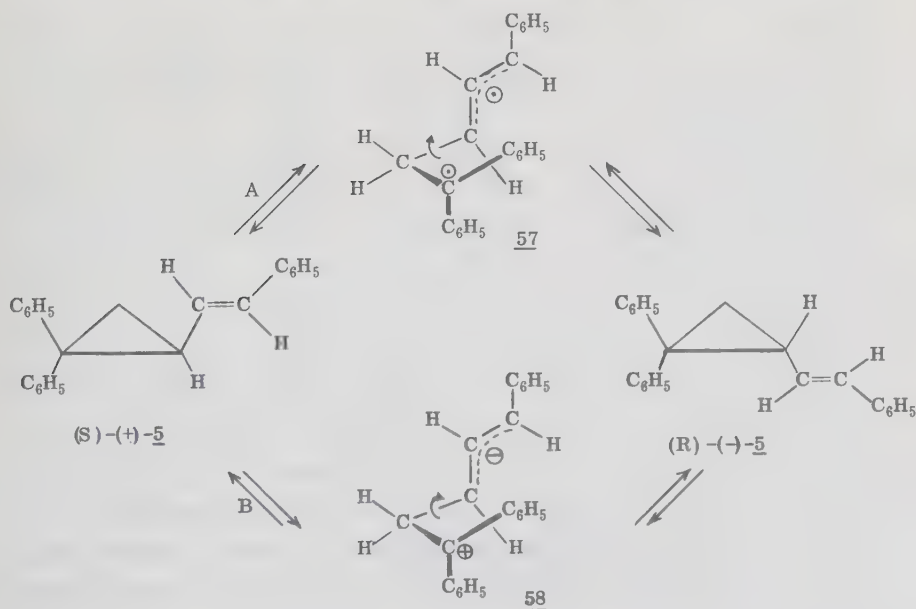


Abb. 7 Kinetik der Racemisierung von (+)-5 in Dekalin bei verschiedenen Temperaturen. Die Prozentzahlen geben den Umsatz am letzten Meßpunkt an.

Die kleine negative Aktivierungs-entropie ist bezeichnend für den Übergang eines starren Moleküls in ein anderes starres Molekül; im Übergangszustand des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes der Racemisierung von (+)-5 werden also gegenüber dem Grundzustand die Freiheitsgrade der Rotation und Schwingung nur wenig geändert.

b. Lösungsmittelabhängigkeit

Wie verläuft die Racemisierung von (+)-5 ? Daß eine ringoffene Zwischenstufe durchlaufen werden muß, unterliegt keinem Zweifel. Der Bindungsbruch im Cyclopropan läßt sich durch Homolyse oder Heterolyse vollziehen. Sowohl das Diradikal 57 als auch das 1,3-Zwitterion 58 verfügen über die zur Racemisierung nötige Rotationsfähigkeit.



Die Wege A und B unterscheiden sich erheblich in der Polarität der Zwischenstufen 57 und 58. Nur bei Weg B kommt es zu nennenswerter Ladungstrennung infolge der Bildung eines Zwitterions. Wichtig für die Entscheidung zwischen Diradikal und Zwitterion ist die Abhängigkeit der Racemisierungskonstante von der Solvenspolarität und der Substitution an den Radikal- bzw. Ladungszentren. Das auf Weg B gebildete 58 wird von steigender Lösungsmittel-Polarität ungleich mehr profitieren als das kaum polare 57.

Tab. 7 enthält die k_{rac} -Werte von (S)-(+)-5 für verschiedene Lösungsmittel; als empirischer Parameter für deren Polarität dient der von DIMROTH und REICHARDT (Lit. 49) eingeführte E_T -Wert, der sich eines Solvatochromie-Phänomens bedient.

Tab. 7 Lösungsmittelabhängigkeit der Racemisierungs-Konstanten von (+)-5 bei $109.6^\circ \pm 0.2^\circ\text{C}$

Solvens	E_T (kcal/mol)	$k_{\text{rac}} \cdot 10^4$ (s ⁻¹)	rel. k_{rac}
Dekalin	ca. 31	1.31	$\equiv 1.00$
Cyclohexan	31.2	1.45	1.10
Di-n-butyläther	33.4	1.41	1.08
Benzol	34.5	1.74	1.32
Dioxan	36.0	1.12	0.86
Chlorbenzol	37.5	1.53	1.17
1,2-Dichloräthan	41.9	1.78	0.90
Benzonitril	42.0	1.32	1.00
Dimethylformamid	43.8	1.20	0.92
Dimethylsulfoxid	45.0	1.00	0.76
Acetonitril	46.0	1.13	0.86
n-Butanol	50.2	1.22	0.93
Äthanol	51.9	1.24	0.95

Der größte Geschwindigkeitsunterschied ist der zwischen Dimethylsulfoxid und Benzol (Faktor 1.7). Insgesamt ist eine minimal inverse Abhängigkeit der k_{rac} -Werte von der Solvenspolarität erkennbar. Die Lösungsmittelabhängigkeit der Racemisierung von (S)-5 gestattet also eine eindeutige Entscheidung gegen den Weg B; im Aktivierungsprozeß des geschwindigkeits-bestimmenden Reaktionsschritts ändert sich die Polarität des Systems kaum.

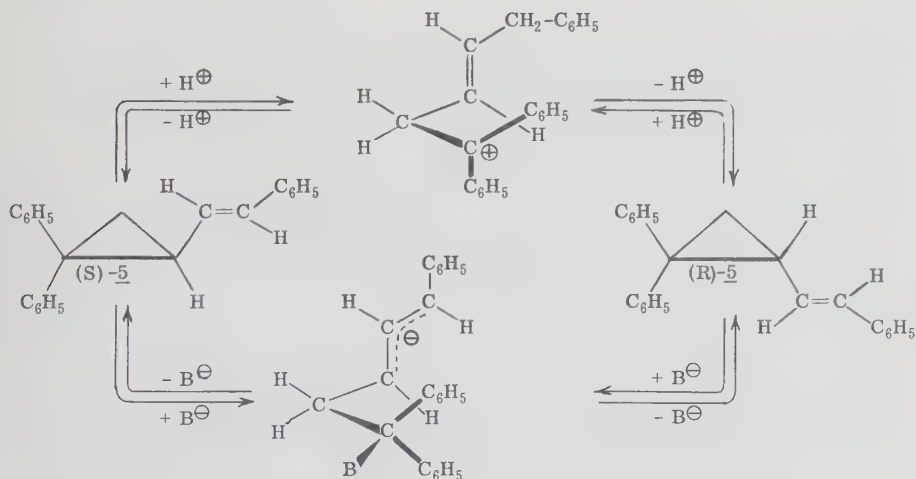
Welche Solvenseffekte wären für die Bildung des Zwitterions 58 zu erwarten?

$k(\text{Acetonitril})/k(\text{Cyclohexan})$ beträgt für die Cycloaddition von Tetracyanäthylen an Anethol, die unter intermediärer Bildung eines 1,4-Dipols verläuft, ca. 29 000 (Lit. 50)! Literaturdaten für Homolysen im geschwindigkeits-bestimmenden Schritt verraten geringe Lösungsmittelabhängigkeiten, ganz im Einklang mit dem vorliegenden Fall. Die Geschwindigkeit des Zerfalls aliphatischer Azoverbindungen hängt kaum von der Solvenspolarität ab (Lit. 51); RÜCHARDT et al. fanden für den radikalischen Zerfall von

Perestern k(Acetonitril)/k(Äthylbenzol)-Verhältnisse zwischen 1.55 und 5.7 (Lit. 52, 53).

c. Einfluß von Säuren und Basen

Bei der Bildung einer zwitterionischen Zwischenstufe im geschwindigkeitsbestimmenden Akt ist sowohl Säure- wie auch Basenkatalyse zu erwarten. Protonierung sollte zu einer Carbenium-Zwischenstufe führen, in der das anionische Ladungszentrum des 1,3-Zwitterions das Proton aufgenommen hat. Entsprechend entsteht bei der Anlagerung des basischen Agens an das potentielle kationische Zentrum eine ringoffene Carbanion-Zwischenstufe.



Die diradikalische Ringöffnung zu 57 hingegen sollte gegenüber Säuren und Basen indifferent sein. Die Daten der Tab. 8 lassen sich mit dem Ablauf der Racemisierung über 57 erklären.

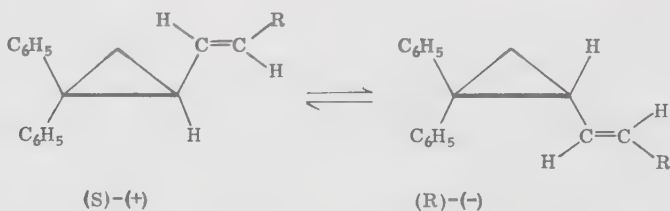
Tab. 8 Einfluß von Säuren und Basen auf die Racemisierungs-Konstante von (S)-5 in Dioxan bei $109.6 \pm 0.2^\circ\text{C}$

Zusatz (Äquivalente)	$k_{\text{rac}} \cdot 10^4 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	Messung bis % Umsatz
ohne	1.12	83
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (1)	1.16	86
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (2.5)	1.14	85
gesättigte Lösung von $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{HCl}$	1.13	85

2. Variation des 2-Aryl-vinyl-Restes und Racemisierungskonstante

Wie (S)-5 erhitzte man auch S-(+)-19 bis (+)-25 in Dekalin auf 120°C , bis der Drehwert auf 0° abgenommen hatte; das Protonenresonanz-Spektrum zeigte nach Entfernung des Lösungsmittels ausschließlich die Banden des Ausgangsmaterials. Die Racemate 19 bis 25 wurden in hohen Ausbeuten kristallin gewonnen.

Bei der polarimetrischen Messung der Racemisierungs-Konstanten erwies sich Gl. (3) in allen Fällen als bis zu hohen Umsätzen gültig. Die Reproduzierbarkeit der k_{rac} -Werte lag innerhalb $\pm 1\%$.



Tab. 9 RG-Konstanten der thermischen Racemisierung optisch aktiver (S)-2,2-Diphenyl-1-(trans-2-aryl-vinyl)-cyclopropane (0.015-0.025 mol/l) in Dekalin bei $119.4 \pm 0.3^\circ\text{C}$

Formel-Nr.	R	$k_{\text{rac}} \cdot 10^4 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	rel. k_{rac}
(+)- <u>5</u>	C_6H_5	3.33	1.18
(+)- <u>19</u>	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2\text{-(4)}$	4.66	1.65
(+)- <u>20</u>	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-(4)}$	3.34	1.18
(+)- <u>21</u>	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-Cl-(3)}$	2.73	$\equiv 1.00$
(+)- <u>22</u>	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3\text{-(4)}$	3.52	1.24
(+)- <u>23</u>	1-Naphthyl	4.64	1.64
(+)- <u>24</u>	9-Anthryl	7.93	2.81
(+)- <u>25</u>	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-(trans-styryl)-(4)}$	6.57	2.32

Die Daten der Tab. 9 lassen eine erstaunlich geringe Abhängigkeit von der Natur des trans-2-Aryl-vinyl-Restes erkennen. Die k_{rac} -Werte der Verbindungen mit substituierten Phenylen sind weder mit den HAMMETT'schen σ - noch mit den BROWNSchen σ^+ -Werten zu korrelieren. Dies ist ein Argument gegen das Auftreten eines Zwitterions; die Substituentenkonstanten resultieren nämlich aus polaren, nicht aus radikalischen Prozessen. Wie weit sich der sehr geringe Aryl-Einfluß mit einer diradikalischen Zwischenstufe vereinbaren läßt, wird in Kap. III C erörtert.

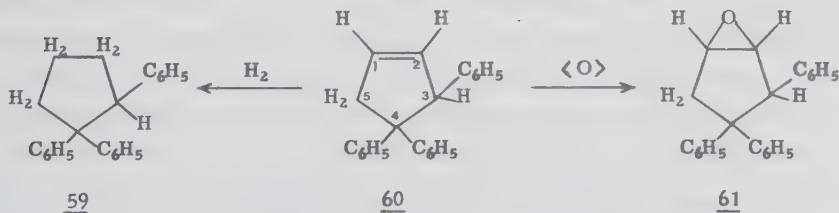
B. Ringerweiterung der 2,2-Diphenyl-1-(trans-2-aryl-vinyl)-cyclopropane

Die zweite Reaktionsmöglichkeit der Vinylcyclopropane ist die Ringerweiterung zum Cyclopenten-Derivat. Die 2,2-Diphenyl-1-(trans-2-aryl-vinyl)-cyclopropane 19 bis 25 gehen ebenso wie der Grundkörper 5 diese Umlagerung im Temperaturbereich von 160–190°C mit bequemer meßbarer Geschwindigkeit ein.

1. Präparative Untersuchung

a. 2,2-Diphenyl-1-trans-styryl-cyclopropan (5)

Die Umlagerung dieser Verbindung wurde bereits von OHTA (Lit. 30) und DAHL (Lit. 54) untersucht. Man erhitzte 5 ohne Lösungsmittel unter Stickstoff auf 200°C. Die Isomerisierung war in 1,5 Stunden abgeschlossen; dem zu 91% gebildeten Produkt wurde die Struktur eines 3,4,4-Triphenyl-cyclopentens (60) zugeordnet. Das Kernresonanz-Spektrum des Rohproduktes zeugte von der Einheitlichkeit der Ringerweiterung. 60 nahm bei der katalytischen Hydrierung 1 Moläquivalent Wasserstoff auf und ließ sich mit Perbenzoesäure epoxidieren (Lit. 30).



Das ^1H -NMR-Spektrum von 60 ist überraschend einfach (Abb. 8). Die beiden geminalen Protonen an C-5 erscheinen als AB-System mit $J_{\text{AB}} = 16 \text{ Hz}$ bei τ 7.25 bzw. 6.36,

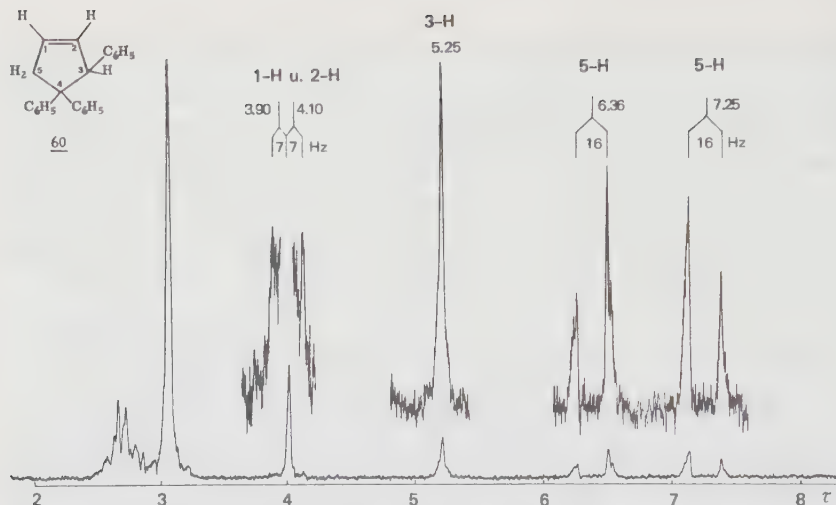


Abb. 8 ^1H -NMR-Spektrum von 3,4,4-Triphenyl-cyclopenten (60) in CDCl_3 bei 60 MHz mit TMS als internem Standard

wobei die Signale eine nicht voll aufgelöste Feinaufspaltung durch Allyl- oder Homoallyl-Kopplung aufweisen. Die recht unterschiedliche chemische Verschiebung beider Protonen erklärt sich wohl aus dem Anisotropie-Effekt des 3-Phenylrestes. Die Lage von 3-H bei τ 5.25 ist mit der Benzyl-Allyl-Stellung vereinbar. Die beiden olefinischen Protonen 1-H und 2-H fallen beinahe zusammen (τ 4.0); erst hohe Verstärkung des Signals läßt die Seitenäste des AB-Systems sichtbar werden ($J = 7$ Hz). Allyl- und Homoallyl-Kopplungen führen lediglich zu einer Verbreiterung, nicht aber zu einer Aufspaltung der Signale.

Im UV-Spektrum von 60 zeigt sich die Absorption des Benzol-Chromophors ($\lambda_{\text{max}} = 260$ nm, $\epsilon = 664$). Bemerkenswerterweise liefern 5 und 60 das gleiche Massenspektrum. Offensichtlich werden die Molekülkationen beider Verbindungen durch Umlagerung identisch und fragmentieren dann in der angegebenen Weise (Abb. 9, Lit. 55). Auch die Massenspektren von 59 und 61 lassen sich gut mit den angenommenen Strukturen vereinbaren (Lit. 55).

Um sicherzustellen, daß sich im Verlauf der Ringerweiterung 5 $\rightarrow$ 60 keine Zwischenprodukte anhäufen, wurde die Umlagerung mit Hilfe der Protonenresonanz-Spektroskopie in Dekalin bei 180°C verfolgt; selbst bei maximaler Dehnung und Verstärkung sah man nur die Signale von 5 und 60.

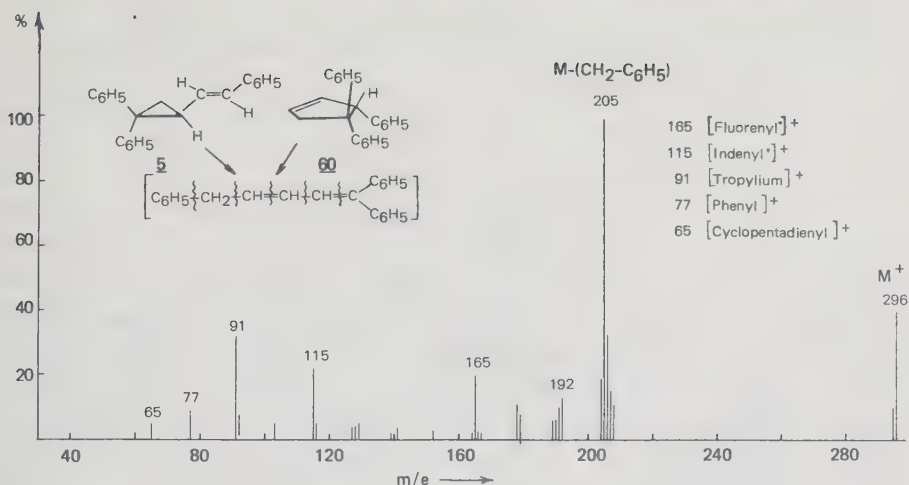


Abb. 9 Massenspektren von 3,4,4-Triphenyl-cyclopenten (**60**) und 2,2-Diphenyl-1-trans-styryl-cyclopropan (**5**) (70 eV, 8 kV, 50°C)

Lagerte man (S)-**5** bei 200°C in 3,4,4-Triphenyl-cyclopenten um, erhielt man nur racemisches Produkt. Die Racemisierung ist also immer noch weit schneller als die Ring-erweiterung. Lügen Ringerweiterungs- und Racemisierungs-Geschwindigkeit in der- selben Größenordnung, müßte optisch aktives **60** entstehen. Das Chiralitätszentrum von **60** läßt bei 200°C keine Racemisierung erwarten.

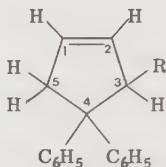
b. Weitere 2,2-Diphenyl-1-(trans-2-aryl-vinyl)-cyclopropane

Die thermische Umlagerung von **19** bis **25** zu den entsprechenden Cyclopenten-Abkömmlingen **62** bis **68** verlief ebenso einheitlich wie die des Grundkörpers **5**. Mit Ausnahme von **24**, das in Dioxan bei 160°C in 14 Stunden zu **67** isomerisierte, erhitzte man die Vinyl-cyclopropane ohne Lösungsmittel auf 200°C. Die Protonenresonanz-Spektren der Roh-produkte zeigten keine Fremdbanden. Bis auf das ölige **64** wurden alle Cyclopentene kristallin erhalten, wobei Roh- und Rein-Schmelzpunkt recht nahe beisammen lagen.

Die ¹H-NMR-Spektren von **62** bis **68** waren dem von **59** so ähnlich, daß an den Strukturen kein Zweifel bestehen kann (Tab. 10). In den Spektren von **66** und **67** macht sich in τ (3-H) der hohe abschirmende Effekt des 1-Naphthyl- bzw. 9-Anthryl-Restes bemerk-bar; das Signal ist in **66** gegenüber **60** um 0.73 ppm nach tieferem Feld verschoben,

in 67 verschwindet es gar unter den Aromatenbanden.

Tab. 10 Schmelzpunkte und ^1H -NMR-Daten (CDCl_3 , 60 MHz) der 3-Aryl-4,4-diphenyl-cyclopentene 62 bis 68



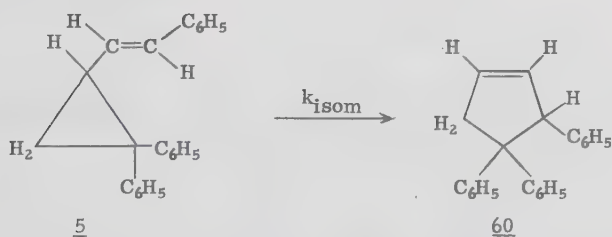
Formel-Nr.	R	Schmp. $^{\circ}\text{C}$	τ (5-H)	J_{AB} (Hz)	τ (3-H)	τ (1- u. 2-H)
<u>60</u>	C_6H_5	68-69	7.25/6.36	16	5.25	4.0
<u>62</u>	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2\text{-(4)}$	84-86	7.23/6.36	16	5.13	3.98
<u>63</u>	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-(4)}$	59-61	7.25/6.36	16	5.25	4.05
<u>64</u>	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-Cl-(3)}$	Öl	7.31/6.40	16	5.33	4.10
<u>65</u>	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3\text{-(4)}$	99-101	7.26/6.42	16	5.29	4.05
<u>66</u>	1-Naphthyl	135-136	7.26/6.20	16	4.40	4.00
<u>67</u>	9-Anthryl	135-137	6.95/5.79	17	a	3.90
<u>68</u>	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-(trans-styryl)-(4)}$	115-117	7.22/6.40	16	5.22	4.00
a Signal unter den Aromatenbanden						

Der Vergleich der längstwelligsten UV-Absorptionsmaxima von Vinylcyclopropanen und Cyclopenten in Tab. 11 lehrt, daß der Verlust der Konjugation von Aryl-Rest und Doppelbindung mit einer beträchtlichen Verringerung des Extinktionskoeffizienten einhergeht; eine Ausnahme bilden die Daten für $\text{R} = 1\text{-Naphthyl}$ und 9-Anthryl ; unschwer läßt sich aus dem schwindenden ϵ das zunehmende Herausdrehen des Aryl-Substituenten aus der Doppelbindungsebene erkennen. Bei der Umwandlung von 25 in 68 bleibt von den ursprünglich vorhandenen zwei trans-Styryl-Einheiten eine erhalten. Der Vergleich der λ_{max} -Werte von Arylvinyl-cyclopropanen und Cyclopenten weist gewisse Irregularitäten auf.

Tab. 11 Lage und Intensität der längstwelligen Absorptionsmaxima der 2,2-Diphenyl-1-(trans-2-aryl-vinyl)-cyclopropane und der 3-Aryl-4,4-diphenyl-cyclopentene in Dekalin

R	Formel-Nr.	$\lambda_{\max}$ (nm)	ϵ	Formel-Nr.	$\lambda_{\max}$ (nm)	ϵ
C ₆ H ₅	<u>5</u>	269	22 500	<u>60</u>	260	664
C ₆ H ₄ -NO ₂ -(4)	<u>19</u>	329	16 800	<u>62</u>	274	5 760
C ₆ H ₄ -CH ₃ -(4)	<u>20</u>	269	25 450	<u>63</u>	265	835
C ₆ H ₄ -Cl-(3)	<u>21</u>	269	15 750	<u>64</u>	261	2 540
C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(4)	<u>22</u>	274,5	35 900	<u>65</u>	279	1 702
1-Naphthyl	<u>23</u>	306	6 600	<u>66</u>	287	2 800
9-Anthryl	<u>24</u>	385	3 500	<u>67</u>	352	2 200
					370	4 000
					391	3 700
C ₆ H ₄ -(trans-styryl)-(4)	<u>25</u>	337,5	25 000	<u>68</u>	316	17 000

2. Kinetik der Ringerweiterung



Wesentlich für die Klärung des Umlagerungsmechanismus ist der Vergleich der kinetischen Daten mit denen der Racemisierung: Tritt das dort wahrscheinliche Trimethylen-Diradikal auch im Verlauf der Ringerweiterung auf? Sind die beiden Reaktionstypen des Vinylcyclopropan über diese gemeinsame Zwischenstufe miteinander verknüpft oder folgt die Cyclopenten-Bildung dem alternativen Schema einer synchronen sigmatropen 1,3-Verschiebung?

a. Methode und Aktivierungsparameter

Abb. 10 zeigt, daß sich beim Übergang von 5 zu 60 die UV-Extinktion um einen Faktor 40 verringern sollte, wenn man die Reaktion in Dekalin bei 269 nm verfolgt. Die UV-Spektroskopie bot sich als genaue und bequeme Methode der Konzentrationsbestimmung an.

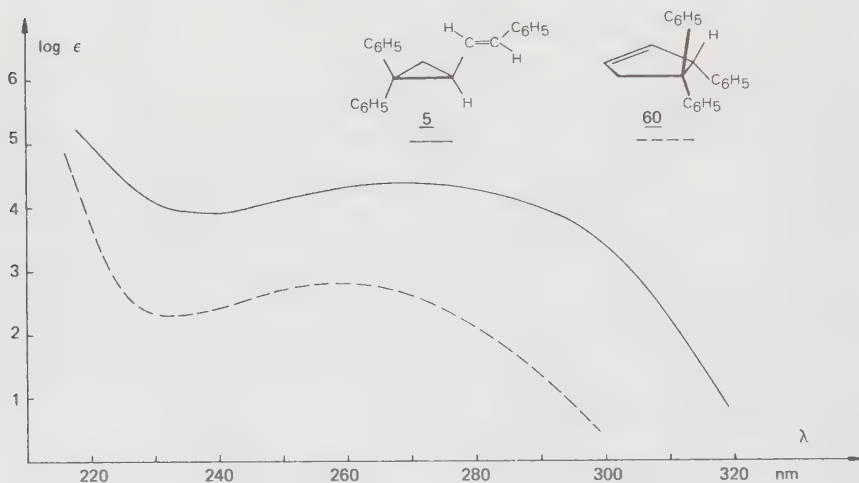


Abb. 10 UV-Absorption von 2,2-Diphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan (5) und 3,4,4-Triphenyl-cyclopenten (60) in Dekalin

Handelt es sich, wie zu erwarten, um eine Reaktion erster Ordnung, so gilt für die Extinktion E zur Zeit t die Gl. (4), wobei E_0 und E_{∞} die Extinktionen zu Beginn bzw. nach Beendigung der Ringerweiterung bedeuten.

$$\log \frac{E_0 - E_{\infty}}{E - E_{\infty}} = \frac{k_{\text{isom}} \cdot t}{2.303} \quad \text{Gl. (4)}$$

Die UV-spektroskopische Methode spricht besonders empfindlich auf lichtabsorbierende Verunreinigungen an. E_{∞} sollte der berechneten Extinktion von 60 entsprechen, wenn die Isomerisierung spektroskopisch rein abläuft. Die experimentellen E_{∞} -Werte waren ca. dreimal so groß wie die erwarteten. Man beobachtete deshalb nicht eine Extinktionsverringern um den Faktor 40, sondern um ca. 12. Im Verlauf der Reaktion

entstanden also absorbierende Verunreinigungen, was die Auswertung aber nicht stört, solange es sich um Parallelreaktionen gleicher Ordnung handelt. Die für die erhöhte Endextinktion verantwortlichen Produkte lagen unterhalb der NMR-Nachweisgrenze. 5 wurde bei vier verschiedenen Temperaturen umgelagert; Gl. (4) war bis zu hohen Umsätzen erfüllt (Abb. 11 und Tab. 12).

Tab. 12 UV-Spektroskopisch ermittelte RG-Konstanten und Aktivierungsparameter für die Ringerweiterung von 2,2-Diphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan (5) ($1.5-3.0 \cdot 10^{-4}$ mol/l) zu 3,4,4-Triphenyl-cyclopenten (60) in Dekalin

Temp. °C	$k_{\text{isom}} \cdot 10^4$ (s ⁻¹)	Halbwerts- zeit (min)	Messung bis % Umsatz	
159.3	0.938	123	86	
159.3	0.925	125	85	
169.1	2.12	54.5	88	
169.1	2.12	54.5	84	
177.5	4.29	27.0	92	
177.5	4.35	26.6	88	
184.0	6.76	17.1	87	
184.0	6.85	16.9	87	
E_a (kcal/mol)	log A	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (Clausius)	$\Delta G^\ddagger$ (kcal/mol) bei 100°C
31.8	12.0	30.9	- 6.2	33.2
± 1.2	± 0.6	± 1.2	± 2.6	± 0.1

Die Aktivierungsparameter nach ARRHENIUS und EYRING wurden aus den RG-Konstanten von Tab. 12 graphisch und mit dem ARRHEY-Rechenprogramm ermittelt. Die graphische Methode zeigt, daß die Meßpunkte nur wenig um die Ausgleichsgerade streuen. Die Fehlergrenzen der Tab. 12 für die berechneten Aktivierungsdaten resultieren aus einer angenommenen Unsicherheit von $\pm 5\%$ in den k_{isom} -Werten und von $\pm 0.3^\circ\text{C}$ in den Temperaturangaben.

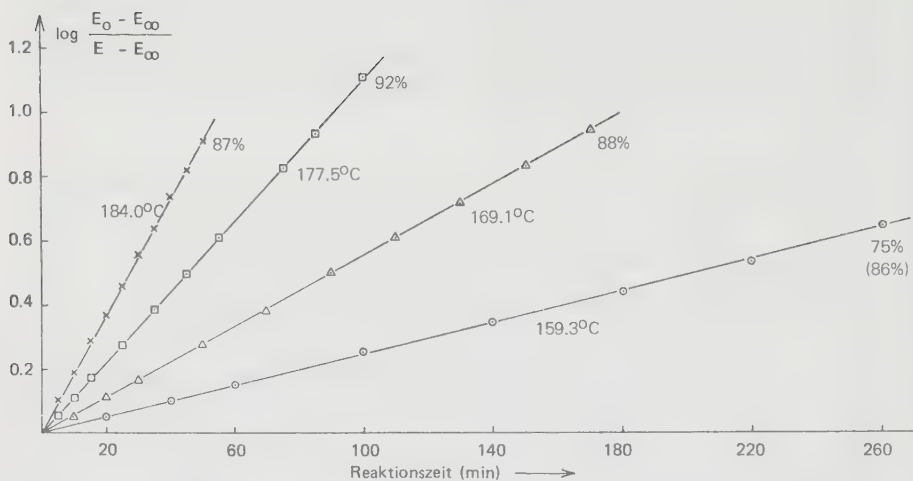


Abb. 11 Kinetik der Ringerweiterung von 2,2-Diphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan (5) bei verschiedenen Temperaturen in Dekalin. Die Prozentzahlen geben den Umsatz am letzten Meßpunkt an

Zur Überprüfung der UV-Geschwindigkeitsmessung diente eine NMR-Kontrollbestimmung bei 177,5°C in Dekalin. Die relativen Konzentrationen von 5 und 60 erhielt man aus den Vinylprotonen-Signalen. Das Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung führt zu Gl. (5), in der I der Molenbruch von 5 im Gemisch 5/60 zur Zeit t ist.

$$\log I = \frac{k_{\text{isom}} \cdot t}{2.303} \quad \text{Gl. (5)}$$

Für k_{isom} ergab sich ein Wert von $3,85 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Die Abweichung von der UV-spektroskopisch bestimmten RG-Konstante liegt mit ca. 11% knapp außerhalb der bei den Messungen angenommenen Fehlergrenze von $\pm 5\%$; man muß berücksichtigen, daß die NMR-Messung in 20proz. Lösung, also bei 3000fach höherer Konzentration, vorgenommen wurde. Das entspricht schon einer Änderung des Reaktionsmediums.

b. Lösungsmittelabhängigkeit

Für die UV-spektroskopischen Geschwindigkeitsbestimmungen konnten nur solche

Lösungsmittel eingesetzt werden, die bei 159.3°C stabil und für Licht der Wellenlänge 269 nm genügend durchlässig waren. Die k_{isom} -Werte der Tab. 13 gingen aus der Mittelung von Doppelbestimmungen hervor, die höchstens 2% auseinanderlagen.

Tab. 13 Lösungsmittelabhängigkeit der RG-Konstanten der thermischen Ringerweiterung des 2,2-Diphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropans (5) bei $159.3 \pm 0.3^\circ\text{C}$

Lösungsmittel	E_T (kcal/mol)	$k_{\text{isom}} \cdot 10^4$ (s ⁻¹)	k_{rel}
Dekalin	ca. 31	0.932	$\equiv 1.00$
Cyclohexan	31.2	1.07	1.15
Di-n-butyläther	33.4	0.994	1.07
Benzol	34.5	1.18	1.26
Dioxan	36.0	0.888	0.95
Chlorbenzol	37.5	1.04	1.12
1,2-Dichloräthan	41.9	0.900	0.97
Dimethylformamid	43.8	0.907	0.97
Acetonitril	46.0	0.964	1.03
n-Butanol	50.2	0.941	1.01
Äthanol	51.9	1.08	1.16
Äthylenglykol	56.3	0.821	0.88

Der Solvenseinfluß auf die Geschwindigkeit der Ringerweiterung ist sehr gering; höchster und niedrigster RG-Wert differieren nur um einen Faktor von 1.4. Wie bei der Racemisierung läßt sich eine minimal inverse Lösungsmittelabhängigkeit erkennen.

c. Einfluß von Säuren und Basen

Die Umlagerung 5 $\rightarrow$ 60 wurde in Dioxan bei 159.3°C unter Zusatz von Triäthylamin bzw. Triäthyl-ammoniumchlorid UV-spektroskopisch verfolgt. Die RG-Konstanten der Tab. 14 verraten keinen nennenswerten Einfluß der Zusätze.

Tab. 14 Einfluß von Säuren und Basen auf die RG-Konstante der thermischen Ring-
erweiterung des 2,2-Diphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropans (5) in Dioxan
bei $159.3 \pm 0.3^\circ\text{C}$

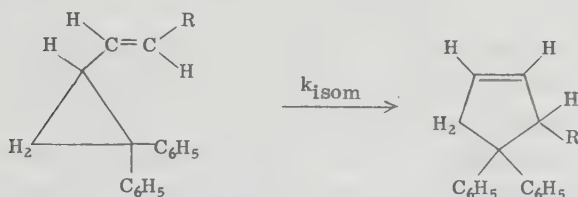
Zusatz (Äquivalente)	$k_{\text{isom}} \cdot 10^4 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	gemessen bis % Umsatz
ohne	0.888	85
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (10)	0.873	83
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (17)	0.877	84
mit $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{HCl}$ gesättigt	0.860	83

d. Variation des 2-Aryl-vinyl-Restes

Die Umlagerungen von 19-25 wurden in Dekalin bei 159.3°C UV-spektroskopisch verfolgt. Man bestimmte die RG-Konstanten aus der Intensitätsabnahme der stärksten Absorptionsbande im Ausgangsmaterial. Die k_{isom} -Werte wurden durch eine Parallelbestimmung stets innerhalb 3 % reproduziert; Tab. 15 enthält die Mittelwerte. Bei den Verbindungen 23-25 entsprach der E_{OO} -Wert dem für die reinen Cyclopentene berechneten, während er bei 19-22 bis zum doppelten dieses Betrags anstieg. Eine Beeinträchtigung der Meßgenauigkeit trat dadurch nicht auf.

Man erkennt wie bei der Racemisierung eine nur geringe Abhängigkeit der Ringerweiterungs-Konstanten von der Art des Restes R. Die k_{isom} -Werte lassen sich nicht mit den BROWNSchen σ^+ -Parametern korrelieren. Auffallend ist, daß Ringerweiterung und Racemisierung durch die Vergrößerung des konjugierten Systems nicht in gleicher Weise beschleunigt werden. Die 4-Nitrophenyl-Verbindung 19 reagiert in der Racemisierung 1.4mal, in der Ringerweiterung hingegen 4.8mal rascher als die Phenylverbindung 5, während die übrigen substituierten Phenyle 20 bis 22 in beiden Reaktionen dieselbe Geschwindigkeitsabfolge zeigen. Auch in der Reihung Phenyl < 1-Naphthyl < 9-Anthryl ergibt sich eine Änderung; man fand 1 : 1.4 : 2.4 für die Racemisierung (Tab. 9) und 1 : 2.3 : 2.3 für die Ringerweiterung (Tab. 15).

Tab. 15 RG-Konstanten der thermischen Ringerweiterung der 2,2-Diphenyl-1-(trans-2-aryl-vinyl)-cyclopropane zu 3-Aryl-4,4-diphenyl-cyclopenten in Dekalin bei $159.3 \pm 0.3^\circ\text{C}$



Formel-Nr.	R	$k_{\text{isom}} \cdot 10^4 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	k_{rel}
<u>5</u>	C ₆ H ₅	0.932	$\equiv 1.00$
<u>19</u>	C ₆ H ₄ -NO ₂ -(4)	4.45	4.80
<u>20</u>	C ₆ H ₄ -CH ₃ -(4)	1.01	1.09
<u>21</u>	C ₆ H ₄ -Cl-(3)	0.863	0.93
<u>22</u>	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(4)	1.12	1.20
<u>23</u>	1-Naphthyl	2.12	2.28
<u>24</u>	9-Anthryl	2.11	2.26
<u>25</u>	C ₆ H ₄ -(trans-styryl)-(4)	2.13	2.28

C. Diskussion

Die kinetischen Daten von Racemisierung und Ringerweiterung zeigen Gemeinsamkeiten: Beide Reaktionen werden durch Einführung von Substituenten an der Doppelbindung wenig beeinflusst; eine Änderung der Solvenspolarität macht sich kaum bemerkbar. Die Aktivierungsentropien beider Prozesse sind ähnlich, der Zusatz von Säuren und Basen bleibt für die RG-Konstanten ohne Folgen.

Alle diese Fakten sind mit einer gemeinsamen Zwischenstufe in beiden Reaktionen vereinbar, die am besten durch ein diradikalisches Trimethylen beschrieben wird. Ein sigmatroper Synchronprozeß für die Ringerweiterung läßt sich allerdings auf Grund des kinetischen Materials nicht zwingend ausschließen.

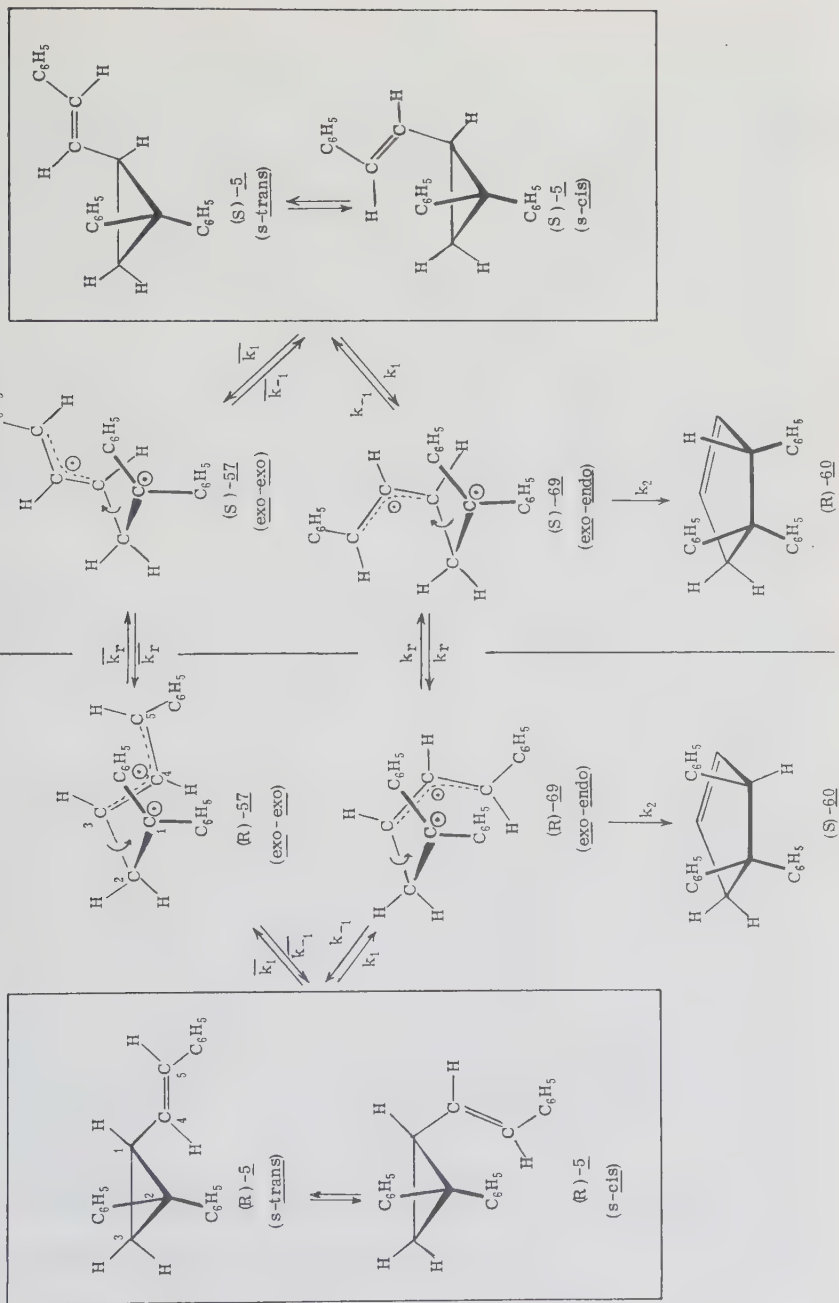
1. Reaktionsschema

Als Grundlage für die mechanistische Diskussion dient Schema 1. Für Vinylcyclopropane sind zwei energetisch ausgezeichnete bisektische Konformationen denkbar, welche eine Überlappung der WALSH-Orbitale des Cyclopropans (Lit. 56) mit den Doppelbindungssorbitalen gestatten: die s-trans- und die s-cis-Konformation, wie in Schema 1 für 5 gezeigt. Am Überwiegen der aus sterischen Gründen energetisch günstigen s-trans-Form im Konformationsgleichgewicht besteht kein Zweifel; demgegenüber ist die Beteiligung der s-cis-Anordnung fragwürdig. Die Literaturbefunde machen das Vorliegen zweier sich wie Bild und Spiegelbild verhaltender gauche-Formen wahrscheinlich, die einen diedrischen Winkel von ca. 60° aufweisen und um 1.1 kcal/mol energiereicher sind als die s-trans-Konformation (Lit. 41).

Die Homolyse der 1,2-Bindung des Cyclopropans führt zu den Trimethylen-Diradikalen 57 und 69; bereits im Übergangszustand der Ringöffnung kann sich das neue p_z -Orbital an C-1 weitgehend parallel zu den p_z -Orbitalen des Äthylensystems ausrichten und mit diesen ein mesomerie-stabilisiertes Allylradikal bilden. Deswegen ist die Ringöffnung aus den bisektischen Vinylcyclopropan-Konformeren heraus energetisch vorteilhafter als aus anderen Konformeren. Die Allyl-Mesomerie sucht alle Liganden in die Dreikohlenstoff-Ebene einzustellen; auch das in die Delokalisation einbezogene 5-Phenyl ist davon betroffen. Bei einer Rotation um die 3,4- bzw. 4,5-Achse von 57 und 69 geht die Delokalisierungsenergie des Allylradikals in die Barriere ein; man darf deshalb eine Fixierung des Kohlenstoff-Gerüsts in der "exo-exo"- (57) bzw. "exo-endo"-Anordnung (69) annehmen (Lit. 57b). Angesichts der niedrigen Aktivierungsschwellen der 1,3-Kombination vollzieht sich der Übergang zwischen den Trimethylenen 57 und 69 wohl praktisch nur über das ringgeschlossene 5.

Wesentlich für den Energiegehalt von 57 und 69 ist die Wechselwirkung zwischen den endo-Substituenten am Allyl-System. In 57 stehen sich 5-H und 3-H, in 69 hingegen 5-H und das Diphenyläthyl-Radikal gegenüber; 69 ist aus diesem Grund energetisch benachteiligt. Das Benzhydryl-Radikal (C-1) besitzt sp^2 -Geometrie, vermutlich mit propellerartig verdrehten und daher den Raumbedarf erhöhenden Phenylresten.

Scheme 1



Durch Rotation um die 2,3-Achsen gehen (S)-57 und (S)-69 in ihre Spiegelbilder (R)-57 und (R)-69 über, die durch 1,3-Kombination der Radikalzentren die Konformeren von (R)-5 liefern. Der Wechsel von einer Konfigurationsreihe in die andere vollzieht sich also beim Durchschreiten der Symmetrie-Ebene C_s , die Schema 1 in zwei zueinander spiegelbildlich angeordnete Hälften zerlegt. Aus Modellbetrachtungen ist leicht abzuleiten, daß die Entfernung zwischen C-1 und C-5 in 57 die Herstellung einer 1,5-Bindung nicht gestattet; zudem enthielte das entstehende Cyclopenten eine trans-Doppelbindung! 60 kann also nur aus dem exo-endo-disubstituierten Trimethylen 69 hervorgehen.

Mit nur zwei experimentellen Größen, der Racemisierungs- und Ringerweiterungs-Konstante, ist das System des Schemas 1 natürlich "unterbestimmt". Aufgabe der folgenden Diskussion kann es daher nur sein, nach plausiblen Vereinfachungen Mannigfaltigkeiten von Lösungen zu erarbeiten und charakteristische Grenzfälle zu beleuchten.

2. Diskussion der Elementarschritte

Die aus den kinetischen Messungen erhaltenen RG-Konstanten k_{rac} und k_{isom} stellen Bruttowerte dar, die sich aus den Geschwindigkeitskonstanten der Einzelschritte von Schema 1 zusammensetzen. Auch die Aktivierungsparameter für Racemisierung und Ringerweiterung sind scheinbare Größen und deshalb ohne unmittelbare mechanistische Bedeutung.

Bei strenger Betrachtung sind selbst die "Elementarkonstanten" zusammengesetzte Größen. In Schema 1 findet man für (S)-5 und (R)-5 nur zwei Konformationen angeführt, nämlich s-trans und s-cis; auch für (S)- und (R)-57 und 69 ist nur jeweils eine Konformation gezeichnet. Darin verbirgt sich natürlich eine modellmäßige Vereinfachung, denn in Wirklichkeit existieren für jedes der genannten Moleküle beliebig viele Konformere, die für (S)- und (R)-5 durch Rotation um die 1,4-Achse bzw. für (S)- und (R)-57 und 69 durch 2,3- bzw. 1,2-Rotation ineinander übergehen. Aus Symmetriegründen müssen sich je eine der Konformationen von (S)- und (R)-Form wie Bild und Spiegelbild verhalten. Jedes Einzelkonformer nimmt an den dem Molekül möglichen Reaktionen mit einer eigenen RG-Konstanten k_i teil; für die mechanistische Diskussion sinnvoll ist aber nur das Scharmittel dieser Einzelwerte, das die Geschwindigkeitskonstante des im Konformationsgleichgewicht vorliegenden Moleküls für die betrachtete Reaktion darstellt. So gilt z.B. für den Übergang von (S)-57 in (R)-57, wenn k_r die RG-Konstante für die Rotation ist,

$$k_R = \sum_i x_i k_{Ri}$$

wobei x_i den Molenbruch und k_{Ri} die Rotationskonstante des i -ten Konformeren bedeuten. Betrachtet man beispielsweise die 5-Konformationen, die sich im Drehwinkel bezüglich der 1,4-Achse unterscheiden, dann muß sich die ganze Mannigfaltigkeit bei der 1,2-Ringöffnung entweder für 57 oder für 69 entscheiden. Es ist daher sinnvoll, nur die bisektischen Konformationen, s-trans und s-cis zu betrachten, selbst dann, wenn berechnete Zweifel an einer nennenswerten Population von s-cis (Lit. 41) existieren.

Trimethylen-diradikale besitzen nur kurze Lebensdauer. Intermolekulare Abfangversuche scheiterten bisher (Lit. 58, 77). Bei der von MARTINI und KAMPMEIER gefundenen Reaktion von 1,1-Diphenyl-cyclopropan mit Tetracyan-äthylen (Lit. 59) dürfte die Ringöffnung vom elektrophilen Agens induziert sein, wie man dies von säure-katalysierten Cyclopropan-Ringöffnungen kennt. Vor kurzem wurde allerdings von einer intramolekularen Cycloaddition eines Trimethylens an eine olefinische Doppelbindung berichtet (Lit. 60). 5 läßt sich in Alkoholen ohne sichtbare Nebenreaktionen racemisieren und zu 60 isomerisieren; die Lebensdauer von 57 bzw. 69 reicht also zur H-Abstraktion offensichtlich nicht aus.

Auf die Trimethylene als kurzlebige Zwischenstufen läßt sich somit das BODENSTEINsche Stationaritätsprinzip anwenden und auf diese Weise k_{inv} und k_{isom} durch die "Elementarkonstanten" des Schemas 1 ausdrücken.

Aus dem Konformationsgleichgewicht von (R)-5 werden (R)-57 bzw. (R)-69 mit den RG-Konstanten $\bar{k}_1$ bzw. k_1 gebildet; $\bar{k}_{-1}$ und k_{-1} bezeichnen die entsprechenden Rückreaktionen. Da das Konformationsgleichgewicht s-trans $\rightleftharpoons$ s-cis in seiner Lage unbekannt und aus den oben diskutierten Gründen vielleicht fiktiv ist, betrachtet man jeweils die Gesamtheit der Konformationen als "pool"; $\bar{k}_1$ und k_1 sind also Produkte von Konformations-Gleichgewichts-Konstanten und den spezifischen Geschwindigkeitskonstanten. Die Rotationen um die 2,3-Achsen in (R)-57 und (R)-69 erfolgen mit $\bar{k}_R$ und k_R , während (R)-69 außerdem mit k_2 in (S)-60 übergeht. $\bar{k}_1$ und k_1 sind klein gegenüber den übrigen Geschwindigkeitskonstanten. Aus Symmetriegründen gelten dieselben RG-Konstanten auch in der (S)-Reihe.

Für die Umwandlung von (S)-5 in (R)-5, d.h. für die Racemisierung, erhält man:

$$\frac{d[R-5]}{dt} = k_{inv} [S-5] = \bar{k}_{-1} [R-57] + k_{-1} [R-69]$$

Die Konzentrationsänderung der Trimethylene ist klein verglichen mit derjenigen von 5 und 60. Daher gilt für den Weg von (S)-5 nach (R)-5 über 57:

$$\frac{d [R-57]}{dt} = \bar{k}_R [S-57] - \bar{k}_R [R-57] - \bar{k}_{-1} [R-57] = 0$$

$$\frac{d [S-57]}{dt} = \bar{k}_1 [S-5] + \bar{k}_R [R-57] - \bar{k}_{-1} [S-57] - \bar{k}_R [S-57] = 0$$

$$[S-57] = \frac{\bar{k}_R [R-57] + \bar{k}_1 [S-5]}{\bar{k}_{-1} + \bar{k}_R}$$

Damit ist

$$[R-57] = \frac{\bar{k}_R^2 [R-57] + \bar{k}_1 \bar{k}_R [S-5]}{(\bar{k}_{-1} + \bar{k}_R)^2}$$

$$[R-57] \frac{(\bar{k}_{-1} + \bar{k}_R)^2 - \bar{k}_R^2}{(\bar{k}_{-1} + \bar{k}_R)^2} = \frac{\bar{k}_1 \bar{k}_R [S-5]}{(\bar{k}_{-1} + \bar{k}_R)^2}$$

$$[R-57] = \frac{\bar{k}_1 \bar{k}_R [S-5]}{(\bar{k}_{-1} + \bar{k}_R)^2 - \bar{k}_R^2} = \frac{\bar{k}_1 \bar{k}_R [S-5]}{\bar{k}_{-1}^2 + 2 \bar{k}_{-1} \bar{k}_R}$$

In ähnlicher Weise erhält man für den Weg von (S)-5 → (R)-5 über 69:

$$\frac{d [R-69]}{dt} = \bar{k}_R [S-69] - \bar{k}_R [R-69] - \bar{k}_{-1} [R-69] - \bar{k}_2 [R-69] = 0$$

$$\frac{d [S-69]}{dt} = \bar{k}_1 [S-5] + \bar{k}_R [R-69] - \bar{k}_R [S-69] - \bar{k}_{-1} [S-69] - \bar{k}_2 [S-69] = 0$$

Daraus:

$$[R-69] = \frac{\bar{k}_1 \bar{k}_R [S-5]}{(\bar{k}_{-1} + \bar{k}_2 + \bar{k}_R)^2 - \bar{k}_R^2}; \quad [S-69] = \frac{\bar{k}_1 (\bar{k}_{-1} + \bar{k}_2 + \bar{k}_R) [S-5]}{(\bar{k}_{-1} + \bar{k}_2 + \bar{k}_R)^2 - \bar{k}_R^2}$$

Mit [R-57] und [R-69] ergibt sich für

$$\frac{d[R-5]}{dt} = \left(\frac{k_1 k_{-1} k_R}{(k_{-1} + k_2 + k_R)^2 - k_R^2} + \frac{\bar{k}_1 \bar{k}_{-1} \bar{k}_R}{(\bar{k}_{-1} + \bar{k}_R)^2 - \bar{k}_R^2} \right) [S-5]$$

$$\text{Daraus: } k_{\text{inv}} = \frac{k_1 k_{-1} k_R}{(k_{-1} + k_2 + k_R)^2 - k_R^2} + \frac{\bar{k}_1 \bar{k}_R}{\bar{k}_{-1} + 2 \bar{k}_R}$$

Definiert man $g = \bar{k}_1/k_1$, dann gilt:

$$k_{\text{inv}} = k_1 \left(\frac{k_{-1} k_R}{(k_{-1} + k_2 + k_R)^2 - k_R^2} + \frac{g \bar{k}_R}{\bar{k}_{-1} + 2 \bar{k}_R} \right) \quad \text{Gl. (6)}$$

Für die Isomerisierung von (S)-5 in (R)- und (S)-60, d.h. für die Ringerweiterung erhält man:

$$\frac{d[60]}{dt} = \frac{d[R-60]}{dt} + \frac{d[S-60]}{dt} = k_2 [S-69] + k_2 [R-69]$$

Mit den Ausdrücken für [R-69] und [S-69] ist

$$\frac{d[60]}{dt} = \frac{k_1 k_2 (k_{-1} + k_2 + k_R) + k_1 k_2 k_R}{(k_{-1} + k_2 + k_R)^2 - k_R^2} [S-5]$$

Derselbe Ausdruck gilt auch für die Umwandlung von (R)-5 in (R)- und (S)-60:

$$\frac{d[60]}{dt} = \frac{k_1 k_2 (k_{-1} + k_2 + k_R) + k_1 k_2 k_R}{(k_{-1} + k_2 + k_R)^2 - k_R^2} [R-5]$$

Damit ist der gesamte Materialfluß von 5 nach 60 dargestellt durch

$$\frac{d[60]}{dt} = k_{\text{isom}} [5] = \frac{k_1 k_2 (k_{-1} + k_2 + k_R) + k_1 k_2 k_R}{(k_{-1} + k_2 + k_R)^2 - k_R^2} ([R-5] + [S-5])$$

$$\text{Daraus } k_{\text{isom}} = \frac{k_1 [k_2 (k_{-1} + k_2 + k_R) + k_2 k_R]}{(k_{-1} + k_2 + k_R)^2 - k_R^2} \quad \text{Gl. (7)}$$

Gl. (6) und (7) gelten im Rahmen des Stationaritätsprinzips streng und allgemein. Für den hier diskutierten Fall lassen sich folgende Vereinfachungen durchführen:

- a. Im Verlauf der Rotation um die 2,3-Achsen von 57 und 69 wird 3-H an der Benzhydryl-Gruppierung von C-1 vorbeigedreht; der sterische Effekt wird in beiden Fällen etwa derselbe sein; auch die Trägheitsmomente der rotierenden Gruppen sind vergleichbar. In erster Näherung kann also k_R mit $\bar{k}_R$ gleichgesetzt werden.
- b. Nach dem HAMMOND-Prinzip (Lit. 61) stehen 57 und 69 den Übergangszuständen der 1,3-Kombination sehr nahe (Cyclisierung kräftig exotherm); man kann daraus folgern, daß diese fast denselben Energieunterschied aufweisen wie die entsprechenden Trimethylene. Die Barrieren für den 1,3-Ringschluß werden sich also nur wenig unterscheiden, weswegen $\bar{k}_{-1} = k_{-1}$ gesetzt werden darf.

Mit den Definitionen

$$k_R/k_2 = f$$

$$k_{-1}/k_2 = x$$

$$\bar{k}_1/k_1 = g$$

$$k_{inv}/k_{isom} = A$$

erhält man aus den Gl. (6) und (7) nach längerer Rechnung, die in Anhang 1 ausgeführt ist, die Gl. (8).

$$x^2 [f(g+1) - A] + x (2gf^2 + 2f^2 + 2gf - 4Af - A) + (2gf^2 - 4Af^2 + gf - 2Af) = 0 \quad \text{Gl. (8)}$$

Gl. (8) definiert x als Funktion von f und stellt die Lösungsgesamtheit des kinetischen Systems dar. g, das als Scharparameter dient, ist ein Maß für den Unterschied ΔG der Freien Enthalpien von 57 und 69:

$$g = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \quad \Delta G = G_{57} - G_{69}$$

Für g sind nur Werte > 1 sinnvoll, da aus den oben dargelegten Gründen 57 mit großer Wahrscheinlichkeit energieärmer ist als 69. Nur um den vollen Gültigkeitsbereich von Gl. (8) aufzuzeigen, werden im folgenden auch Lösungen für $g \leq 1$ diskutiert. A ist die einzige experimentell zugängliche Größe in Gl. (8) und beträgt bei 100°C 93.5. Man entnimmt aus Gl. (8) und Anhang 1 für den Definitionsbereich von f und den zugehörigen Wertebereich von x, wenn x und f positive, reelle Größen sein sollen,

$$\frac{A}{g+1} < f < \infty; \quad \infty > x > \frac{2A-g}{g+1}.$$

Abb. 12 bietet die graphische Darstellung von Gl. (8).

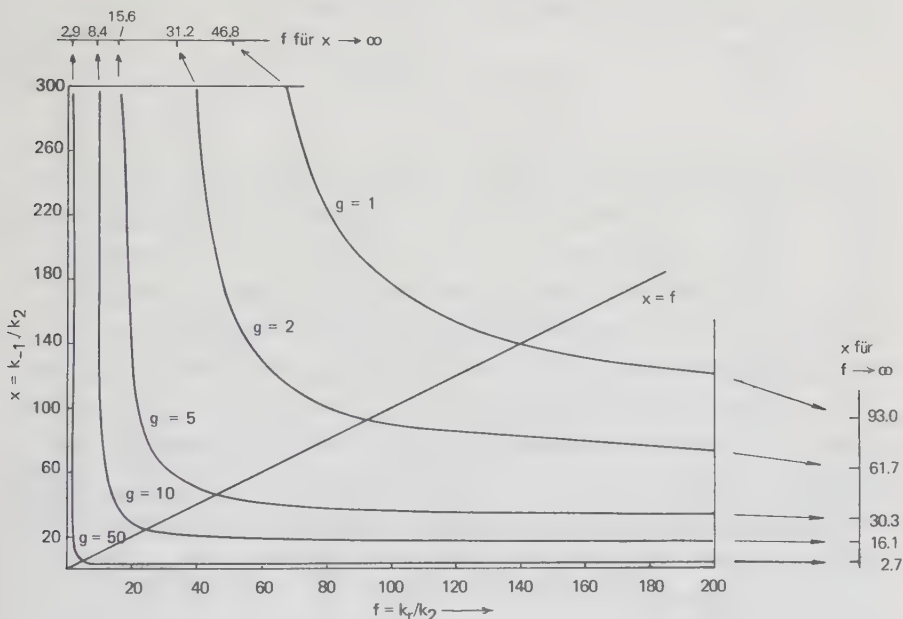


Abb. 12 Abhängigkeit von $f = k_r/k_2$ und $x = k_{-1}/k_2$ für $A = 93,5$ und $g = 1, 2, 5, 10$ und 50 .

3. Einige Grenzfälle

a. $f \rightarrow \infty$. Wie in Anhang 1 dargestellt, entartet Gl. (8) in diesem Fall zu Gl. (9).

$$x = \frac{2A - g}{g + 1} \quad \text{Gl. (9)}$$

Daraus folgt, daß k_{-1} einem endlichen Wert, nämlich dem $(2A - g)/(g + 1)$ -fachen von k_2 zustrebt, wenn k_r beliebig groß gegenüber k_2 wird. k_r ist somit beliebig groß gegenüber k_2 und k_{-1} , die 2,3-Rotation besitzt im Vergleich zur 1,3- und 1,5-Kombination keine Aktivierungsschwelle.

57 und 69 besitzen beide ein voll eingestelltes Rotameren-Gleichgewicht. Der Geschwindigkeitsunterschied zwischen Racemisierung und Ringerweiterung wird ausschließlich durch g und das Verhältnis der RG-Konstanten von 1,3- und 1,5-Kombination be-

stimmt Tab. 16 illustriert Gl. (9).

$g \rightarrow 0$ bedeutet, daß 57 energetisch sehr viel höher liegt als 69; Racemisierung und Ringerweiterung laufen ausschließlich über 69, wobei gilt

$$\frac{k_{\text{inv}}}{k_{\text{isom}}} = A = \frac{k_{-1}}{2 k_2} \quad .$$

Das entspricht der Überlegung, daß für $k_r \rightarrow \infty$ die Trimethylene (R)- und (S)-69 im Sinne der Kinetik zu einer einzigen Zwischenstufe verschmelzen, die auf einem Weg (R)-5 und auf zwei Wegen 60 liefert. Besitzt g Werte zwischen 0 und 2 A, so sind für das Verhältnis von Racemisierungs- und Ringerweiterungs-Konstante g und k_{-1}/k_2 verantwortlich; um A konstant zu halten, muß der durch das wachsende g mehr und mehr versiegender Materialstrom über 69 effektiver zur Ringerweiterung genützt werden; k_{-1}/k_2 wird kleiner. Wird $g = 2 A$, so erreicht $x = k_{-1}/k_2$ den Wert null; das bedeutet, daß der Weg über 69 nur zur Ringerweiterung, der über 57 nur zur Racemisierung führt, denn k_2 ist unendlich viel größer als k_{-1} . Nunmehr ist für das $k_{\text{inv}}/k_{\text{isom}}$ -Verhältnis nur noch der Energieunterschied zwischen 57 und 69 maßgebend. Der Faktor 2 im Nenner obiger Gleichung rührt wieder daher, daß 60 auf zwei, (R)-5 hingegen nur auf einem Weg entstehen kann.

Eine Steigerung des g -Wertes über 2 A hinaus erbringt negative x und ist daher sinnlos; ΔG_{max} ist also 3.9 kcal/mol, nur noch definiert von $A = 93.5$.

b. $x \rightarrow \infty$. Aus Anhang 1 entnimmt man, daß Gl. (8) sich dann zu Gl. (10) vereinfacht. Tab. 17 bietet eine Auswahl von Werten.

$$f = \frac{A}{g + 1} \quad \text{Gl. (10)}$$

In Analogie zu a erkennt man, daß $k_{-1} \gg k_r, k_2$ wird. Nun entscheiden g und f über die Konkurrenz zwischen Racemisierung und Ringerweiterung. Weil $k_{-1} \gg k_r, k_2$, d.h. die Barriere der 1,3-Kombination verschwindet, stellt sich ein Gleichgewicht zwischen (S)-57 und (S)-69 mit (S)-5 ein; g bestimmt das Ausmaß der Gleichgewichtsverschiebung auf 57 bzw. 69 hin. Ist $g = 0$, so verlaufen Racemisierung und Ringerweiterung nur über 69; A wird deshalb unmittelbar durch $f_{\infty} = k_r/k_2$ wiedergegeben. Bei steigenden positiven g -Werten nimmt 69 am Reaktionsgeschehen immer weniger teil; die energetische Bevorzugung von 57 muß bei gleichbleibendem A durch einen entsprechenden Geschwindig-

Tab. 16 Verhältnis der Konstanten von 1,3- und 1,5-Kombination als Funktion von $g = \bar{k}_1/k_1$ für $A = 93.5$ und den Grenzfall sehr rascher Rotation ($k_r \gg k_{-1}, k_2$)

$g = \bar{k}_1/k_1$	ΔG (57-69) (100°C; kcal/mol)	$x = k_{-1}/k_2$	$\Delta \Delta G^\ddagger$ 100°C (kcal/mol)
0	∞	187	3.9
0.5	0.5	124	3.4
1.0	0.0	93	3.4
5.0	-1.2	30	2.5
10	-1.7	16	2.1
20	-2.2	8	1.5
50	-2.9	2.7	0.7
100	-3.4	0.9	-0.1
187 (2 A)	-3.9	0	$-\infty$

Tab. 17 Verhältnis der Konstanten von Rotation und 1,5-Kombination als Funktion von $g = \bar{k}_1/k_1$ für $A = 93.5$ und den Grenzfall sehr rascher 1,3-Kombination ($k_{-1} \gg k_r, k_2$)

$g = \bar{k}_1/k_1$	ΔG (57-69) (100°C; kcal/mol)	$f = k_r/k_2$	$\Delta \Delta G^\ddagger$ 100°C (kcal/mol)
0	∞	93.5	3.4
0.5	0.5	62	3.1
1.0	0.0	47	2.9
5	-1.2	16	2.0
10	-1.7	8.5	1.6
20	-2.2	4.5	1.1
50	-2.9	1.8	0.4
100	-3.4	0.9	-0.1
150	-3.7	0.6	-0.2
187 (2 A)	-3.9	0.5	-0.5

keitsvorsprung der 1,5-Kombination vor der 2,3-Rotation in 69 wettgemacht werden.

$f = k_r/k_2$ sinkt auf $A/(2A + 1)$ ab, wenn g seinen Höchstwert $2A$ erreicht.

c. $f = x$; Rotation und 1,3-Kombination besitzen dieselbe Aktivierungsschwelle, und verlaufen mit gleicher Geschwindigkeit: $k_r = k_{-1}$. Wie in Anhang 1 gezeigt, vereinfacht sich Gl. (8) unter dieser Voraussetzung beträchtlich; Tab. 18 kann man den Zusammenhang zwischen g und $f = x$ entnehmen. Wächst g von 0 bis zum maximalen Wert $2A$, verlagert sich der Materialtransport immer mehr auf den Weg über 57. A kann dann nur konstant bleiben, wenn k_2 gegenüber k_r und k_{-1} immer größer wird; daher sinken f bzw. x von 281 auf 0.5 ab.

Tab. 18 Verhältnis der Konstanten von Rotation und 1,5-Kombination bzw. von 1,3- und 1,5-Kombination für $A = 93,5$ und gleiche Barrieren für Rotation und 1,3-Kombination

$g = \overline{k_1}/k_1$	ΔG (<u>57-69</u>) 100°C (kcal/mol)	$f = k_r/k_2 =$ $x = k_{-1}/k_2$	$\Delta G^\ddagger$ 100°C (kcal/mol)
0	∞	281	4.2
0,5	0.5	187	3.9
1.0	0.0	140	3.7
5	-1.2	46	2.8
10	-1.7	25	2.4
20	-2.2	12	1.9
50	-2.9	4.5	1.1
100	-3.4	1.8	0.4
150	-3.7	0.9	-0.1
187 (2 A)	-3.9	0.5	-0.5

Die Gl. (9) und (10) können unter Berücksichtigung der Prämissen a und b auch einfacher abgeleitet werden. Im Fall a gilt Schema 2. (R)- und (S)-57 sowie (R)- und (S)-69 werden wegen der raschen Rotation zu jeweils einer Zwischenstufe zusammengefaßt. Wendet man die Methode der Partitionskoeffizienten an, erhält man für die Racemisierung (S)-5 $\rightarrow$ (R)-5, bei der die Wege über 57 und 69 möglich sind:

$$k_{\text{Inv}} = \frac{g \cdot k_1}{2} + \frac{k_1 \cdot k_{-1}}{2 \cdot (k_{-1} + k_2)} .$$

Entsprechend gilt für die Ringerweiterung, die nur über 69 verläuft:

$$k_{\text{isom}} = k_1 \cdot \frac{2 k_2}{2 k_{-1} + 2 k_2} = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + k_2}.$$

Division der beiden Ausdrücke führt mit $A = k_{\text{inv}}/k_{\text{isom}}$ und $x = k_{-1}/k_2$ nach kurzer Rechnung zu Gl. (9).

Im Fall b (Schema 3) sind wegen des großen k_{-1} (S)-5 und (S)-57 bzw. (S)-5 und (S)-69 durch Gleichgewichte miteinander verbunden, an die sich die Folgeschritte mit k_R (S)-57 bzw. mit k_R und k_2 (S)-69 anschließen.

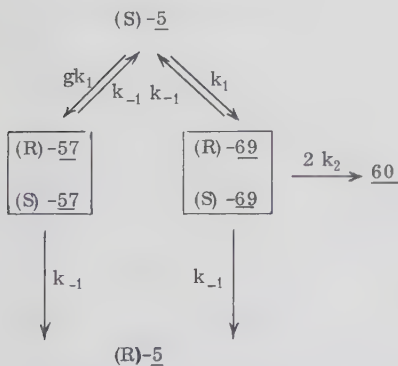
Nun gilt für k_{inv}

$$k_{\text{inv}} = \frac{g \cdot k_1 \cdot k_R}{k_{-1}} + \frac{k_1 \cdot k_R}{k_{-1}} = \frac{(g+1) \cdot k_1 \cdot k_R}{k_{-1}},$$

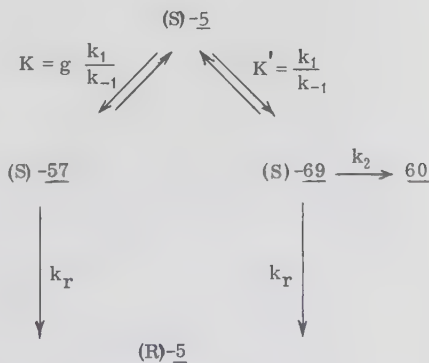
da wegen $k_{-1} \gg k_R, k_2$ alle Material, das (S)-57 und (S)-69 in Richtung k_R passiert, bei (R)-5 landet. Entsprechend findet man für k_{isom}

$$k_{\text{isom}} = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1}}.$$

Division beider Ausdrücke liefert Gl. (10).



Schema 2

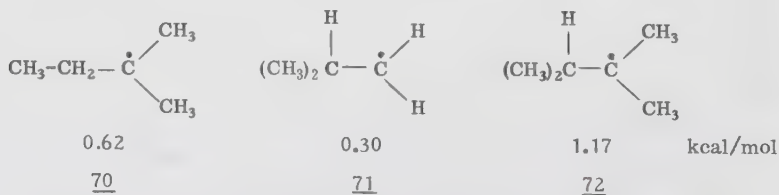


Schema 3

Eine Entscheidung zugunsten einer der in a, b und c aufgezeigten Alternativen ist nicht ohne weiteres möglich. Einerseits kann das gefundene A nur auf g, d.h. hohen Energieunterschied zwischen 57 und 69 zurückgeführt werden; die Racemisierung verläuft dann

deshalb rascher als die Ringerweiterung, weil die Bildung von 57 eine niedrigere Aktivierungsenergie benötigt als die von 69. k_{-1} , k_2 und k_R dürfen dabei von vergleichbarer Größe sein. Dies zeigt z.B. der Kurvenzug für $g = 50$ ($\Delta G = 2.9$ kcal/mol) der Abb. 12; im Gebiet der größten Krümmung liegen x und f zwischen 3 und 10. Andererseits kann man g aber auch zu 1 annehmen; über 57 und 69 fließen nun gleiche Stoffmengen, und die Bevorzugung der Racemisierung geht einzig auf gegenüber k_2 hohe k_{-1} - und k_R -Werte zurück; Abb. 12 lehrt, daß unter dieser Voraussetzung nur hohes x und f möglich ist. Man darf wohl annehmen, daß beides - der Energieunterschied von 57 und 69 sowie gegen k_2 großes k_{-1} und k_R - zum beobachteten A beiträgt.

Helfen die Aussagen der Theoretiker hier weiter? g kann aus Literaturdaten nicht zuverlässig abgeschätzt werden (Lit. 57); wir müssen uns mit einer Willkürannahme, z.B. $g = 1$, begnügen. Die weitere Diskussion betrifft das Verhältnis k_R/k_{-1} . Eingangs war schon die Rede von SALEMs ab-initio-Berechnungen des Trimethylen-Grundkörpers, die bei allen zugestandenen Mängeln die derzeit beste Beschreibung bieten (Lit. 6). Danach soll die Barriere bei einer 180° -Rotation um eine der C-C- σ -Achsen 4.2 kcal/mol betragen (Lit. 6e). Darf man für das ringoffene Vinylcyclopropan eine Rotationschwelle solcher Größenordnung annehmen? Die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons über das Allyl-System ließe eine geringere Stabilisierung der "face-to-face"-Form voraussehen, wenn deren energetische Bevorzugung auf eine quasi- σ -Wechselwirkung der Radikalzentren zurückgeht. Der hierdurch bedingten Senkung der Rotationsbarriere wirkt die Spannung der zu passierenden ekliptischen Konformationen entgegen. Die fragliche 2,3-Rotation ist vom Typ sp^2 - sp^3 , die bei einer vollen Umdrehung sechs Minima durchläuft. Die Schwellen sind niedriger als bei vergleichbar substituierten sp^3 - sp^3 -Bindungen; sie beträgt beim Propan 1.2 kcal/mol (Lit. 62), beim Toluol 0 und liegt für die Radikale 70 bis 72 zwischen diesen Werten (Lit. 63).



Kommt es bei der Homolyse der 1,2-Bindung von 5 lediglich zur Einebnung an den Radikalzentren, werden 57 und 69 in günstigen, weil nicht ekliptischen Konformationen freigesetzt. Die Rotation zu den Spiegelbildern kann wegen der sperrigen Substituenten

höhere Aktivierungsenergien benötigen als die oben angeführten; das große Trägheitsmoment und die Spannung zwischen 3-H und dem sperrigen Benzhydrylradikal-Rest läßt eine Barriere von 7 kcal/mol als nicht zu hoch gegriffen erscheinen.

Die Cyclisierung des Trimethylens zum Cyclopropan verläuft nach SALEM ohne Schwelle (Lit. 6); auf den vorliegenden Fall darf man das nicht ohne weiteres übertragen, denn die Aufhebung der Allylmesomerie kann beim 1,3-Ringschluß durchaus eine Barriere erzeugen.

Somit ist also im Rahmen der bisher bekannt gewordenen theoretischen Abhandlungen über das Trimethylen keine Entscheidung zugunsten eines der Grenzfälle möglich. Man muß weiterhin die gesamte Mannigfaltigkeit der Lösungen von Gl. (8) gelten lassen.

Abb. 13 bietet die Energieprofile für $g = 1$ und die Alternativen a, b und c.

4. Substituenten-Effekte

Die Ringöffnungen der Vinylcyclopropane sind die langsamsten Teilschritte von Schema 1; es liegt daher nahe, den Einfluß von Substituenten auf k_{inv} und k_{isom} hauptsächlich in einer Änderung von k_1 zu sehen. Dabei wird vorausgesetzt, daß sich die Quotienten, mit denen man in Gl. (6) und (7) k_1 multiplizieren muß, um k_{inv} und k_{isom} zu erhalten, beim Wechsel des Arylrestes nicht entscheidend oder in einfacher systematischer Weise ändern. Daß man damit eine für grobe Betrachtungen hinreichende Interpretationsgrundlage gewonnen hat, deutet das Anwachsen von k_{inv} in der Reihe Phenyl, 1-Naphthyl, 9-Anthryl an; diese Substituenten stabilisieren 57 und 69 durch ihren mesomeren Effekt und erhöhen damit k_1 . Die Steigerung der RG-Konstanten fällt möglicherweise deshalb nicht deutlicher aus, weil sich der raumerfüllende Arylrest wegen der sterischen Behinderung durch 4- und 5-H nicht voll in die Allyl-Ebene einstellen kann. Der tatsächliche Gewinn an Delokalisierungsenergie ist daher kleiner als erwartet. Die Grenzen dieser einfachen Betrachtungsweise werden schon durch das Gleichbleiben von k_{isom} beim Übergang von 1-Naphthyl zu 9-Anthryl aufgezeigt; k_{inv} erfährt nämlich eine Erhöhung.

Oben wurden für Racemisierung und Ringerweiterung analoge Zwischenstufen gemutmaßt. In solchen Fällen versucht man, die sich für verschiedene Substituenten ergebenden Freien Aktivierungsenthalpien beider Prozesse durch eine lineare Beziehung zu verknüpfen (Lit. 64). Bezeichnet man diese mit $\Delta G_{rac}^\ddagger$ und $\Delta G_{isom}^\ddagger$, sollte gelten

$$\Delta G_{rac}^\ddagger = a' + b' \Delta G_{isom}^\ddagger$$

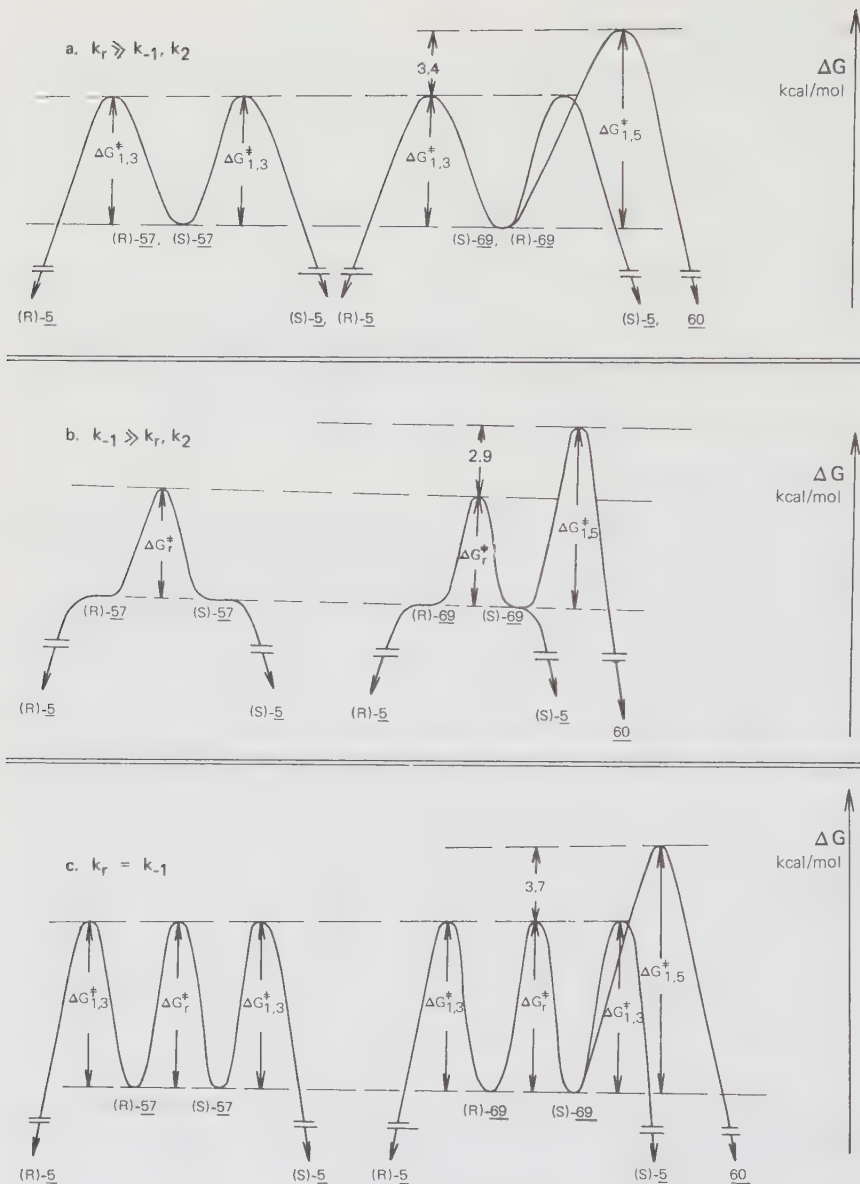


Abb. 13 Energieprofile für Racemisierung und Ringerweiterung von 2,2-Diphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan (5) für drei Grenzfälle in den Verhältnissen der RG-Konstanten von 2,3-Rotation, 1,3- und 1,5-Kombination

Mit der EYRING-Beziehung $\Delta G^\ddagger = c - 2.303 RT \log k$ gewinnt man Gl. (11), in der die RG-Konstanten in Beziehung gesetzt werden. a, a', b, b' und c sind Konstanten.

$$\log k_{\text{rac}} = a + b \log k_{\text{isom}} \quad \text{Gl. (11)}$$

Wie aus Abb. 14 hervorgeht, erfüllen die Verbindungen 5 und 19 bis 25 keine Beziehung nach Art von Gl. (11). 1-Naphthyl und 9-Anthryl weichen in verschiedenen Richtungen von der angedeuteten Ausgleichsgeraden ab; bei 4-Nitrophenyl verläuft die Ringerweiterung im Verhältnis zur Racemisierung viel zu rasch. Die Erklärung liegt wohl in einer komplexen, Racemisierung und Ringerweiterung unterschiedlich betreffenden Beeinflussung der bereits erwähnten Quotienten in Gl. (6) und (7). Im Falle von 1-Naphthyl und 9-Anthryl mögen sterische Faktoren dabei die Hauptrolle spielen.

Könnte man aus der Gültigkeit von Gl. (11) einen aussagekräftigen Zusammenhang zwischen k_1 , k_{-1} , k_r und k_2 erschließen? Einsetzen von Gl. (6) und (7) in Gl. (11) ergibt, wie die in Anhang 2 ausgeführte Rechnung zeigt, wegen der Kompliziertheit des erhaltenen Ausdrucks keine einfache Beziehung von unmittelbarer mechanistischer Signifikanz. Auch die Zusatzannahmen a u. b erbringen keinen Gewinn.

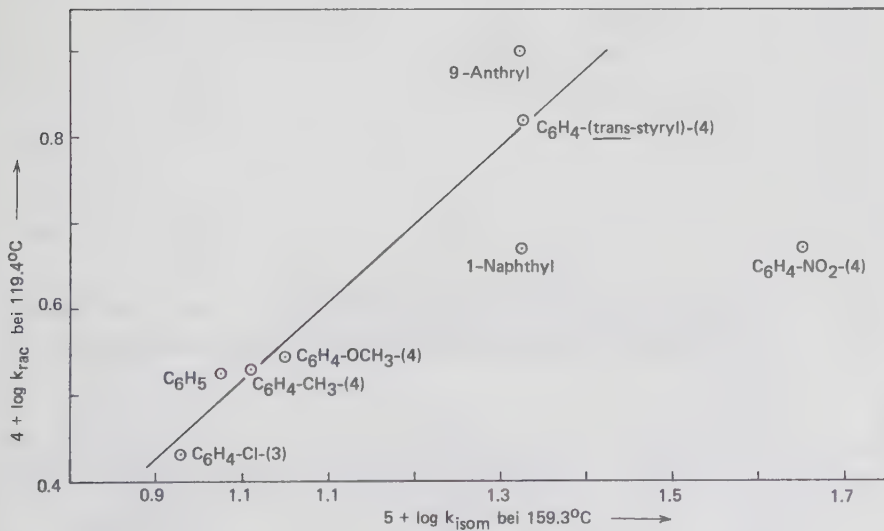


Abb. 14 Beziehung zwischen $\log k_{\text{rac}}$ bei 119.4°C und $\log k_{\text{isom}}$ bei 159.3°C von 2,2-Diphenyl-1-(trans-2-aryl-vinyl)-cyclopropanen (75) in Dekalin

Daß die bei der Racemisierung durchlaufene ringoffene Zwischenstufe wahrscheinlich radikalischen Charakter besitzt, deutet trotz der Kleinheit der Substituenteneffekte die Korrelation von $\log k_{\text{rac}}$ mit den partiellen Geschwindigkeitsfaktoren der radikalischen Phenylierung von Benzolderivaten an (Abb. 15). Der σ -Komplex 73 dieser radikalischen Substitutionen von $\text{C}_6\text{H}_5\text{R}$ enthält ein Radikal vom Cyclohexadienyl-Typ; die partiellen RG-Konstanten spiegeln den stabilisierenden Einfluß von R wider. In 57 wird das ungepaarte Elektron des Allylradikals in den 5-ständigen Rest R delokalisiert; die Grenzformeln mit dem Ausschnitt 74 lehren, daß hier eine gleichartige Substituentenwirkung zu erwarten ist.

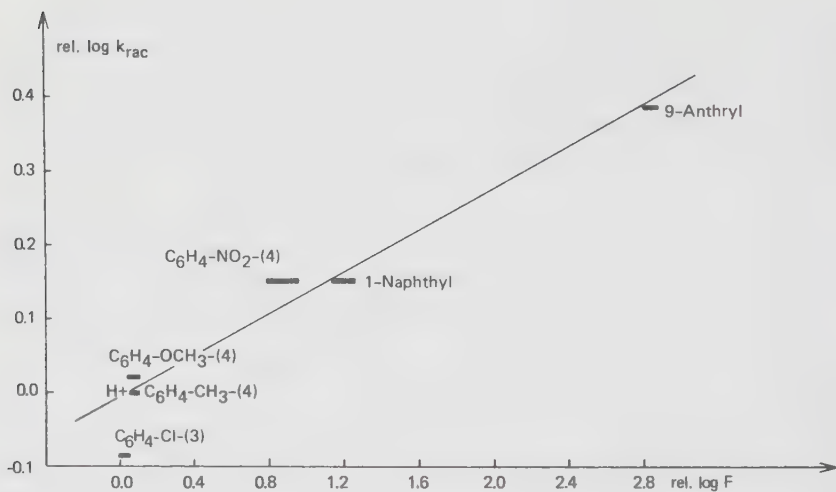
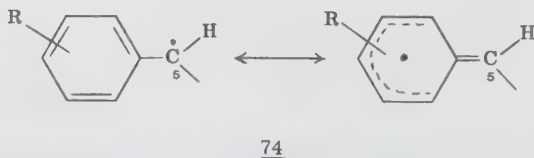
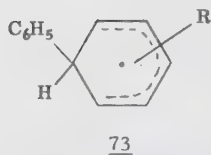
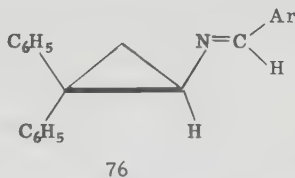
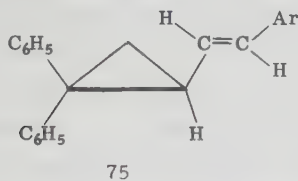


Abb. 15 Beziehung von $\log k_{\text{rac}}$ (rel) von 75 in Dekalin bei 119.4°C zum Logarithmus der rel. partiellen Geschwindigkeitsfaktoren der radikalischen Phenylierung (Lit. 65)



Die Steigung der Geraden lehrt, daß die radikalische Phenylierung viel empfindlicher auf Substituenten anspricht als die Racemisierung der 1-(2-Arylvinyl)-cyclopropane 75. Dies entspricht der Erwartung, da die Zwischenstufen 57 und 69 vorwiegend allyl-stabilisiert sind und das ungepaarte Elektron nur in bescheidenem Ausmaß in den aromatischen Kern delokalisiert ist.



Es lohnt ein Vergleich der Verbindungen vom Typ 75 mit den Aza-Analogen 76 (Lit. 29). Die für die Grundkörper nahezu übereinstimmenden k_{rac} - und k_{isom} -Werte und deren EYRING-Parameter (Tab. 19) lassen es als wahrscheinlich gelten, daß Racemisierung und Ringerweiterung in beiden Substanzklassen gleichen Chemismen folgen. Der Ersatz von CH gegen N wirkt sich wenig aus, was weiter nicht verwundert; handelt es sich doch gerade um die Position, der im Allylradikal die Elektronendichte null bezüglich des ungepaarten Elektrons zukommt.

Tab. 19 Vergleich der kinetischen Daten der thermischen Umlagerungen von N-(4-Methoxy-benzyliden)-2,2-diphenyl-cyclopropylamin (77) und 2,2-Diphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan (5)

	<u>77</u>	<u>5</u>
<u>Racemisierung</u>		
$10^5 \cdot k_{\text{rac}} (\text{s}^{-1})$ bei 101°C	5,35	5,50
$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	26,8	27,5
$\Delta S^\ddagger$ (Clausius)	-7	-5,1
<u>Ringerweiterung</u>		
$10^5 \cdot k_{\text{isom}} (\text{s}^{-1})$ bei 152°C	10,9	5,1
$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	32,4	30,9
$\Delta S^\ddagger$ (Clausius)	-1	-6,2

Die Aza-Reihe zeigt ausgeprägtere Substituenten-Effekte; beim Übergang von $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ zu 9-Anthryl erhöht sich k_{rac} um einen Faktor 23, k_{isom} um einen Faktor 10. $\log k_{\text{rac}}$ kann hier mit den partiellen Geschwindigkeitsfaktoren der radikalischen Phenylierung, mit den "Methylaffinitäten" (Lit. 66) und mit Atomlokalisierungsenergien (Lit. 67) in lineare Beziehungen gebracht werden. Zudem liefern $\log k_{\text{rac}}$ und $\log k_{\text{isom}}$ für dreizehn Substituenten eine Beziehung nach Art von Gl. (11); in der Aza-Reihe erhält man also einen konkreten Hinweis auf die gemeinsame Zwischenstufe für Racemisierung und Ringerweiterung. Die Ursache für die gegenüber den CH-Analogen höheren Substituenten-Einflüsse ist unklar; möglicherweise kommt den in der Aza-Reihe 76 wegfallenden sterischen Hinderungen zwischen Ar und dem cis-vic. olefinischen Wasserstoff in 75 eine entscheidende Bedeutung zu.

5. Lösungsmittelabhängigkeit

Eine gemeinsame Trimethylen-Zwischenstufe für Racemisierung und Ringerweiterung sollte dazu führen, daß die k_{rac} - und k_{isom} -Werte ein und derselben Verbindung für verschiedene Lösungsmittel Gl. (11) erfüllen. Abb. 16 bestätigt dies für 5, doch wird diesem Befund wegen der sehr kleinen Solvenseffekte kein hoher Aussagewert zugemessen.

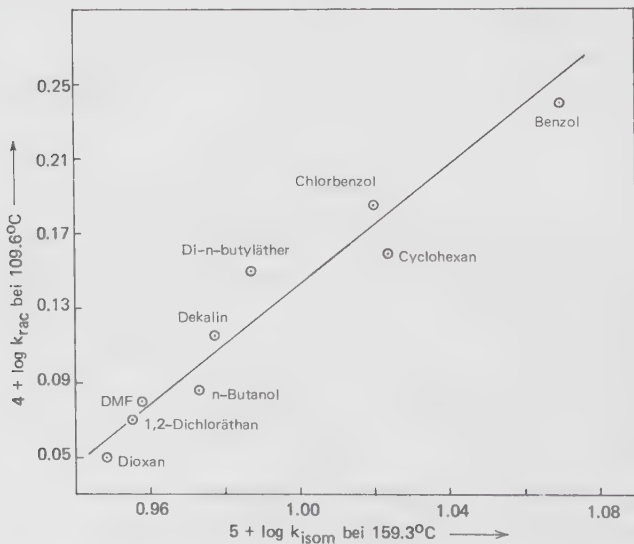
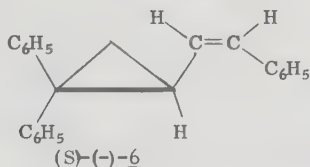


Abb. 16 Beziehung zwischen $\log k_{\text{rac}}$ und $\log k_{\text{isom}}$ von 5 in verschiedenen Lösungsmitteln

D. Thermisches Verhalten der 2,2-Diphenyl-1-(cis-2-aryl-vinyl)-cyclopropane

1. Racemisierung des 2,2-Diphenyl-1-(cis-styryl)-cyclopropan

Erhitzte man (S)-6 in Dekalin auf 130°C und unterbrach die Reaktion nach angemessenen Zeitintervallen, stellte man eine stetige Abnahme des Drehwertes fest. Hatte dieser einen Wert nahe null erreicht, fand man nach Entfernen des Lösungsmittels im ¹H-NMR-Spektrum des Rückstands nur die Signale von 6, das sich in rac. Form kristallin isolieren ließ.



Die RG-Konstanten der Racemisierung von (S)-6 in Dekalin wurden aus der Zeitabhängigkeit des Drehwerts bei vier verschiedenen Temperaturen bestimmt (Tab. 20, Abb. 17). Im Gegensatz zur Racemisierung des trans-Styryl-Isomeren (S)-5 mußte hier Gl. (3') angewendet werden, doch betrugen die Endwerte α_{∞} nur ca. 0,5% des Anfangsdrehwertes.

$$\log \frac{\alpha_0 - \alpha_{\infty}}{\alpha_t - \alpha_{\infty}} = \frac{k_{\text{rac}} \cdot t}{2.303} \quad \text{Gl. (3')}$$

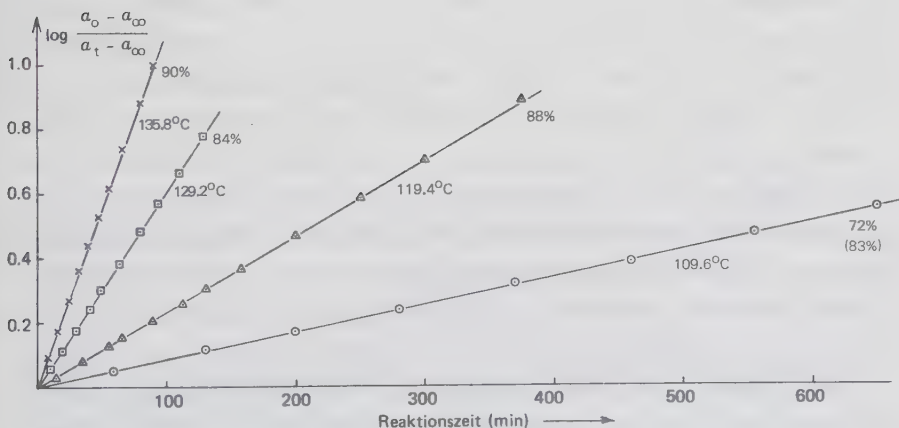


Abb. 17 Kinetik der Racemisierung von 2,2-Diphenyl-1-(cis-styryl)-cyclopropan ((S)-6) in Dekalin bei verschiedenen Temperaturen. Die Prozentzahlen geben den beim letzten Meßpunkt erreichten Umsatz an.

Tab. 20 RG-Konstanten, Halbwertszeiten und Aktivierungsparameter der Racemisierung von 2,2-Diphenyl-1-(cis-styryl)-cyclopropan ((S)-6) in Dekalin

Temperatur °C	$10^4 \cdot k_{\text{rac}}$ (s ⁻¹)	Halbwertszeit (min)	gemessen bis % Umsatz	
109.6	0.326	354	81	
109.6	0.326	354	83	
119.4	0.897	129	87	
119.4	0.897	129	88	
129.2	2.28	51	84	
129.2	2.28	51	85	
135.8	4.28	27	84	
135.8	4.23	27	90	
E_a (kcal/mol)	log A	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (Clausius)	$\Delta G^\ddagger$ bei 100°C (kcal/mol)
30.4	12.9	29.7	- 2.1	30.4
± 0.9	± 0.5	± 0.9	± 2.5	± 0.2

Aus den Daten der Tab. 20 berechnete man wiederum mit dem Programm ARRHEY die Aktivierungsparameter nach ARRHENIUS und EYRING; wie früher beziehen sich die Fehlergrenzen auf eine Unsicherheit der RG-Konstanten von $\pm 5\%$, der Temperaturangaben von $\pm 0.3^\circ\text{C}$. Die graphische Bestimmung der Aktivierungsparameter unterstrich die Genauigkeit der Messungen; die erhaltenen Wertepaare lagen exakt auf einer Geraden.

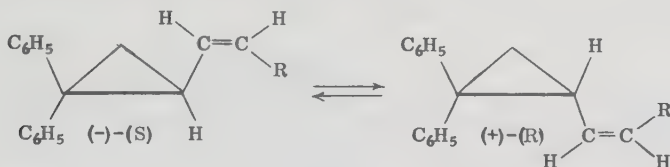
Wiederum steht einer hohen Aktivierungsenthalpie eine geringe negative Aktivierungsentropie gegenüber. Ein Vergleich mit Tab. 6 lehrt, daß das 2,2-Diphenyl-1-(cis-styryl)-cyclopropan (6) bei 110° 4mal langsamer racemisiert als das 2,2-Diphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan (5), was $\Delta\Delta G^\ddagger = 1.0$ kcal/mol entspricht.

2. Racemisierung der 2,2-Diphenyl-1-(cis-2-aryl-vinyl)-cyclopropane

Die Verbindungen (S)-26 bis (S)-32 wurden in Dekalin bis zum Verschwinden des Drehwertes auf 130°C erhitzt. Die ¹H-NMR-Spektren zeigten keinerlei Veränderungen gegenüber denen der Ausgangsmaterialien. Die Racemate 26, 27, 28, 29, 30 und 32 wurden in hohen Ausbeuten kristallin erhalten; Nebenreaktionen sind nicht nachweisbar.

Die optisch aktiven Vinylcyclopropane (S)-26 bis (S)-32 erfüllten bei der Racemisierung in Dekalin bei 119.4°C Gl. (3) bis zu hohen Umsätzen. Die Punktstreuung um die Ausgleichsgeraden war gering; die k_{rac} -Werte der Tab. 21 sind jeweils durch Mittelung aus zwei Parallelbestimmungen entstanden, die um max. 2% voneinander abwichen.

Tab. 21 RG-Konstanten der Racemisierung optisch aktiver 2,2-Diphenyl-1-(cis-2-aryl-vinyl)-cyclopropane in Dekalin bei 119.4 ± 0.3°C



Nr.	R	$10^4 \cdot k_{\text{rac}}$ (s ⁻¹)	rel. k_{rac}	$10^4 \cdot k_{\text{rac trans}}$ (s ⁻¹) (Tab. 9)
(S)- <u>6</u>	C ₆ H ₅	0.90	≡ 1.00	3.33
(S)- <u>26</u>	C ₆ H ₄ -NO ₂ -(4)	1.38	1.53	4.66
(S)- <u>27</u>	C ₆ H ₄ -CH ₃ -(4)	0.92	1.02	3.34
(S)- <u>28</u>	C ₆ H ₄ -Cl-(3)	0.74	0.82	2.73
(S)- <u>29</u>	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(4)	1.04	1.15	3.52
(S)- <u>30</u>	1-Naphthyl	0.46	0.51	4.64
(S)- <u>31</u>	9-Anthryl	0.10	0.11	7.93
(S)- <u>32</u>	C ₆ H ₄ -(<u>trans</u> -styryl)-(4)	1.69	1.88	6.57

Die Abhängigkeit der RG-Konstanten vom Substituenten ist in der cis-Styryl-Reihe mit einem max. Faktor von 9 etwas ausgeprägter als bei den entsprechenden trans-Styryl-Verbindungen (Faktor 2.3). Ein Zusammenhang mit den BROWNSchen σ^+ -Substituenten-Konstanten besteht auch hier nicht. Die k_{rac} -Werte verringern sich beim Übergang von der trans- zur cis-2-Aryl-vinyl-Konfiguration. Die Korrelation der beiden RG-Konstanten-Sätze nach Gl. (11) erbringt eine lineare Abhängigkeit von $\log k_{\text{rac(cis)}}$ und $\log k_{\text{rac(trans)}}$ für die 3- und 4-substituierten Phenyle; bei R = 1-Naphthyl und 9-Anthryl bleibt $k_{\text{rac(cis)}}$ um das 2.8- bzw. 21fache hinter den aus der Korrelationsgeraden zu erwartenden Werten zurück. Die 9-Anthryl-Verbindung racemisiert am raschesten in der trans- und am langsamsten in der cis-Reihe (Abb. 18).

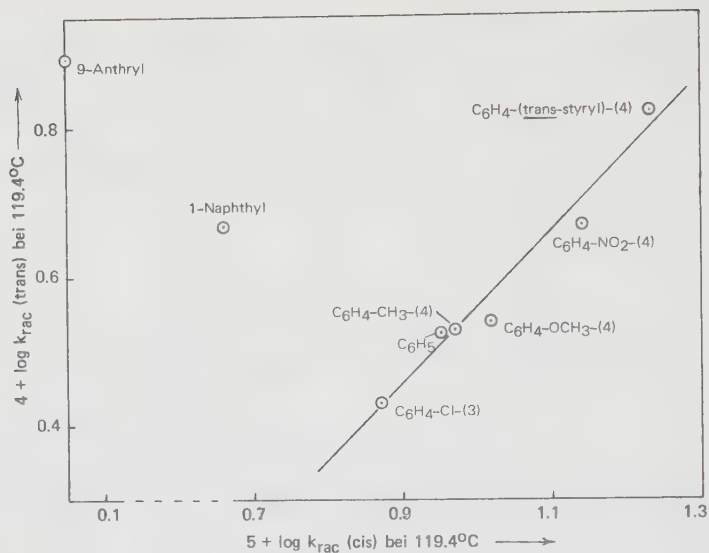
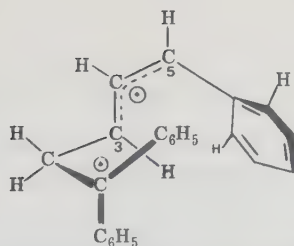


Abb. 18 Beziehung zwischen den logarithmierten Racemisierungskonstanten der 2,2-Diphenyl-1-(trans- und cis-2-aryl-vinyl)-cyclopropane bei 119.4°C in Dekalin

Sicherlich verläuft auch die Racemisierung der 2,2-Diphenyl-1-(cis-2-aryl-vinyl)-cyclopropane über zu 57 analoge, hier entsprechend exo, endo-disubstituierte Trimethylen-Diradikale; die cis-2-Aryl-vinyl-Anordnung bleibt, wie die präparativen Untersuchungen gezeigt haben, erhalten. Bei planer Anordnung des cis-Aryl-allyl-Radikalsystems gerät der endo-ständige 3-Wasserstoff in VAN-DER-WAALS-Repulsion mit den ortho-H der substituierten Phenylreste an C-5. Das dadurch notwendige Herausdrehen des substituierten Phenyls vermindert die Mesomerieenergie um einen nahezu konstanten Betrag, was zu einem $k_{\text{Rac}}(\text{trans}) / k_{\text{Rac}}(\text{cis})$ -Quotienten von 3.4-3.9 führt. Sperrigere Reste wie 1-Naphthyl und 9-Anthryl verstärken den Effekt erheblich; nun beobachtet man Werte von 10 bzw. 79!



3. Thermische cis-trans-Isomerisierung der 2,2-Diphenyl-1-(cis-2-aryl-vinyl)-cyclopropane

a) 2,2-Diphenyl-1-(cis-styryl)-cyclopropan

Erhitzte man 6 ohne Lösungsmittel 1.5 Stunden auf 200°C, wurde 3,4,4-Triphenyl-cyclopenten (60) nahezu quantitativ isoliert. Aus dem ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts erkennt man die Einheitlichkeit der Umlagerung.

Die Isomerisierung 6 → 60 erfolgt nicht in einem Reaktionsschritt, wie das ¹H-NMR-Spektrum verriet. Unterbrach man die Thermolyse von 6 in Dekalin bei 180°C in geeigneten Zeitabständen, so traten im Bereich der olefinischen Protonen neben den Signalen von 6 rasch auch die des trans-Styryl-Isomeren 5 auf (Abb. 19). Die Bildung von 60 begann erst nach Ablauf einer Induktionszeit.

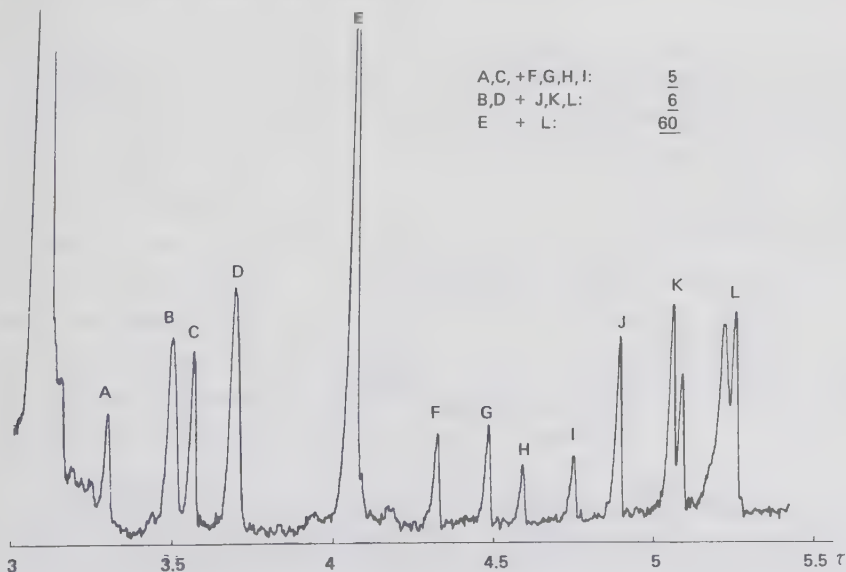


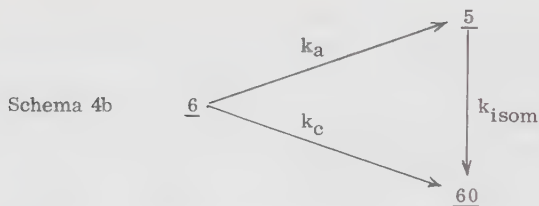
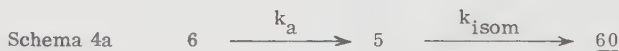
Abb. 19 ¹H-NMR-Spektrum von 2,2-Diphenyl-1-(cis-styryl)-cyclopropan (6) in Dekalin bei 60 MHz nach 50 min. Erhitzen auf 180°C.

Zwei Erklärungen sind möglich:

a. Die cis-Styryl-Verbindung 6 isomerisiert zuerst zum trans-Isomeren 5, das dann in 60 übergeht.

b. 6 bildet in konkurrierenden Reaktionen nebeneinander 5 und 60; intermediär auftretendes 5 lagert sich im weiteren Verlauf in 60 um.

Zusammen mit der schon früher gewonnenen Erkenntnis, daß die Ringerweiterung von 5 ohne nachweisbare Zwischenbildung von 6 verläuft, die Isomerisierung $\underline{6} \rightarrow \underline{5}$ also praktisch irreversibel erfolgt, lassen sich daraus die kinetischen Schemata 4a und 4b ableiten.



In Schema 4a wird die Zeitabhängigkeit der Konzentrationen von 6, 5 und 60 durch die Beziehungen für Folgereaktionen erster Ordnung ausgedrückt (Lit. 68), wobei $[6]_0$ die Anfangskonzentration von 6 ist.

$$[6] = [6]_0 \cdot e^{-k_a \cdot t}$$

$$[5] = \frac{k_a [6]_0}{k_{\text{isom}} - k_a} \left(e^{-k_a t} - e^{-k_{\text{isom}} \cdot t} \right)$$

$$[60] = [6]_0 \left[1 + \frac{1}{k_a - k_{\text{isom}}} \left(k_{\text{isom}} \cdot e^{-k_a t} - k_a \cdot e^{-k_{\text{isom}} \cdot t} \right) \right]$$

Nach dem Logarithmieren der ersten Gleichung erhält man Gl. (12), mit der sich k_a aus der Steigung der Geraden berechnen läßt, die man beim Auftragen von $\log [6]_0/[6]$ gegen t erhält.

$$\log \frac{[6]_0}{[6]} = \frac{k_a \cdot t}{2.303} \quad \text{Gl. (12)}$$

Das komplexe System des Schemas 4b beinhaltet Parallel- und Folgereaktionen. Einfach bleibt nur Gl. (13) für $[6]$, die weiterhin eine Konzentrationsabnahme nach erster Ordnung wiedergibt.

$$[6] = [6]_0 \cdot e^{-(k_a + k_c) \cdot t}$$

und in logarithmierter Form:

$$\log \frac{[6]_0}{[6]} = \frac{(k_a + k_c) \cdot t}{2.303} \quad \text{Gl. (13)}$$

Die Ausdrücke für $[5]$ und $[60]$ sollen hier nicht angegeben werden. In beiden Schemata sollte also $\log [6]_0/[6]$ linear von t abhängen.

Trifft Schema 4a oder 4b zu? Beim vorliegenden Dreikomponenten-System eignen sich die $^1\text{H-NMR}$ -Signale der olefinischen Protonen von 5, 6 und 60 zur Bestimmung der prozentualen Anteile. Die Analyse von Testgemischen bekannter Zusammensetzung bestätigte die Zuverlässigkeit der Methode.

Verfolgte man die Thermolyse von 6 bei 177.5°C in Dekalin und ermittelte $[6]$, $[5]$ und $[60]$ in Abhängigkeit von der Zeit t , beobachtete man für 5 eine Umsatzkurve, die nach Durchlaufen eines breiten Maximums der Abszisse zustrebt. $[60]$ passiert nach einer kurzen Induktionszeit einen Wendepunkt, dessen zeitliche Lage mit der des Maximums von $[5]$ zusammenfällt; dann nähert sich $[60]$ asymptotisch der 100%-Marke. Die Auswertung der Umsatzkurve von 6 nach Gl. (12) oder (13) liefert in der Tat eine Gerade (Abb. 20), aus deren Steigung sich $k = 1.92 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ errechnet. Wie entscheidet man, ob dieser Wert mit k_a (Schema 4a) oder mit $k_a + k_c$ (Schema 4b) gleichzusetzen ist?

Aus früheren Messungen kennt man $k_{\text{isom}} = 4.32 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ für 177.5°C (Tab. 12).

Mit Hilfe eines Rechenprogramms von MC LAUGHLIN und ROZETT (Lit. 69) berechnete man die Umsatzkurven von 5 und 60 mit

$$\underline{a.} \quad k_a = 1.92 \cdot 10^{-4} \text{ und } k_{\text{isom}} = 4.32 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}; \quad k_c = 0 \quad (\text{Schema 4a})$$

$$\underline{b.} \quad k_a = 1.83 \cdot 10^{-4}, \quad k_{\text{isom}} = 4.32 \cdot 10^{-4}, \quad k_c = 0.09 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}; \quad k_c/k_a = 1/20 \quad (\text{Schema 4b})$$

$$\underline{c.} \quad k_a = 1.74 \cdot 10^{-4}, \quad k_{\text{isom}} = 4.32 \cdot 10^{-4}, \quad k_c = 0.18 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}; \quad k_c/k_a = 1/10 \quad (\text{Schema 4b})$$

In b und c wurde k_c willkürlich zu $1/20$ bzw. $1/10$ von k_a angenommen. Ein Vergleich von

berechneten und experimentellen Umsatzkurven (Abb. 21) lehrt, daß nur Annahme a zur Übereinstimmung führt; b erbringt Abweichungen, die man noch mit der Fehlergrenze der NMR-Analyse vereinbaren könnte, während in c die Diskrepanz schon zu groß ist.

Ein unmittelbarer Übergang von 6 nach 60 findet somit nicht statt; die Ringerweiterung stellt sich erst als Folge einer cis-trans-Isomerisierung an der Doppelbindung ein. Die optisch aktive cis-Styryl-Verbindung 6 unterliegt also nur zwei thermischen Reaktionen, der Racemisierung und der cis-trans-Isomerisierung, die sich wegen ihres großen Geschwindigkeitsunterschieds ebenso getrennt untersuchen lassen wie Racemisierung und Ringerweiterung bei der trans-Verbindung 5.

Unter Zugrundelegung des Schemas 4a wurden die Aktivierungsparameter der cis-trans-Isomerisierung von 6 ohne Schwierigkeiten erhalten. k_a wurde in der beschriebenen Weise für drei weitere Temperaturen ermittelt (Tab. 22); wie Abb. 20 zeigt, streuen die Meßpunkte stärker um die Ausgleichsgeraden als bei den UV-spektroskopischen und polarimetrischen Konzentrationsbestimmungen, doch wird Gl. (12) befriedigend erfüllt. Durch Rechnung mit dem vorhin erwähnten Computer-Programm überzeugte man sich wiederum von der Zuverlässigkeit der k_a -Werte; die mit ihnen und den k_{isom} aus Tab. 12 berechneten Umsatzkurven stimmten mit den experimentellen sehr gut überein, ein Beweis für die Richtigkeit des kinetischen Schemas und der erhaltenen RG-Konstanten.

Die Aktivierungsparameter nach ARRHENIUS und EYRING wurden wie üblich mit dem Rechenprogramm ARRHEY aus den k_a -Werten der Tab. 22 unter Verwendung der schon früher angenommenen Fehlergrenzen ermittelt.

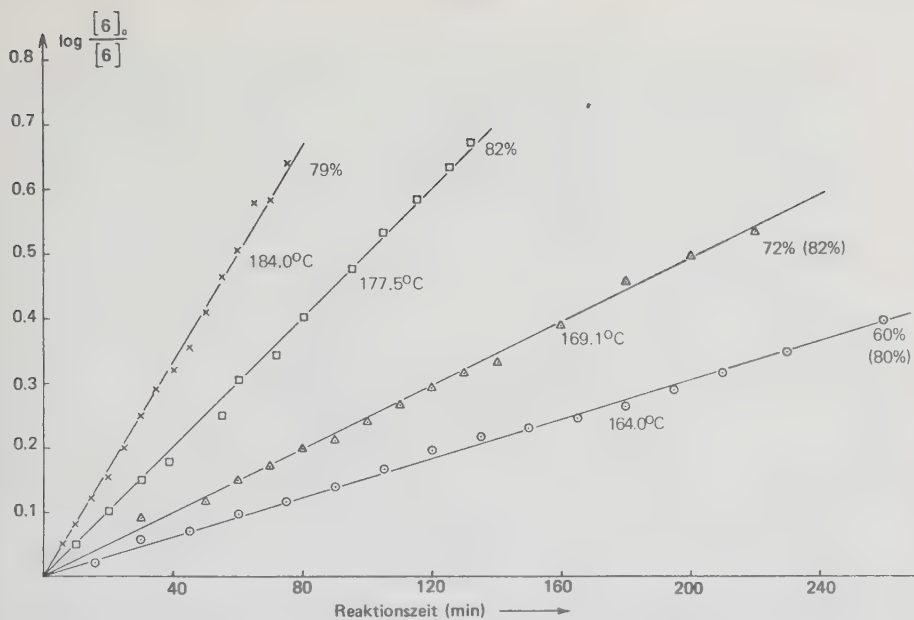


Abb. 20 Kinetik der *cis-trans*-Isomerisierung von 2, 2-Diphenyl-1-(*cis*-styryl)-cyclopropan (**6**) in Dekalin bei verschiedenen Temperaturen

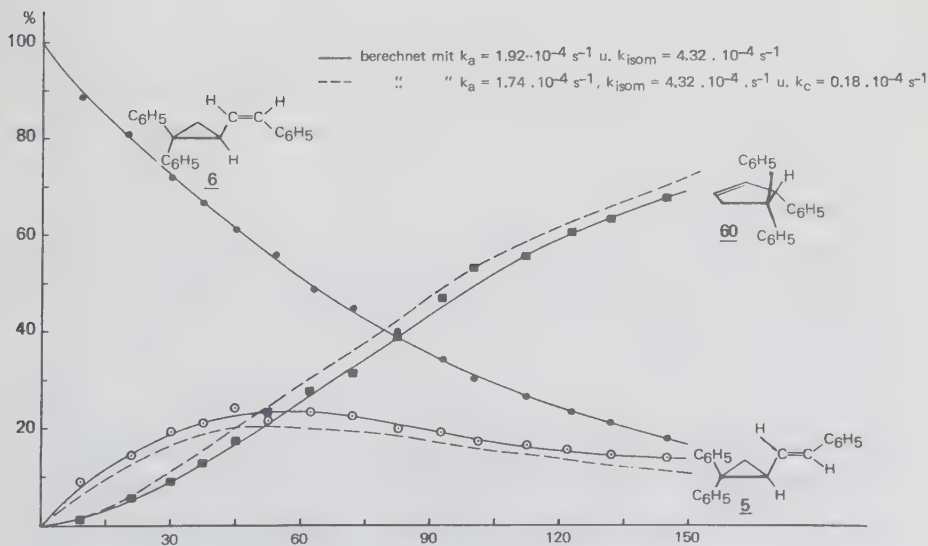
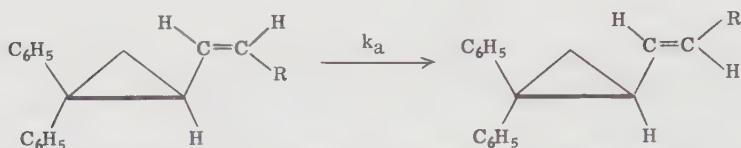


Abb. 21 Experimentelle und berechnete Zeit-Umsatz-Kurven für die Isomerisierung von 2, 2-Diphenyl-1-(*cis*-styryl)-cyclopropan (**6**) in Dekalin bei 177.5°C

Tab. 22 RG-Konstanten und Aktivierungsparameter für die Isomerisierung von 2,2-Diphenyl-1-(cis-styryl)-cyclopropan (6) zum 2,2-Diphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan (5) in Dekalin ($R = C_6H_5$)



Temp. °C	$10^4 \cdot k_a \text{ (s}^{-1}\text{)}$	Halbwertszeit (min)	Messung bis % Umsatz	
164.0	0.590	196	80	
169.1	0.930	125	82	
177.5	1.92	60	82	
177.5	2.00	58	85	
184.0	3.22	36	79	
E_a (kcal/mol)	$\log A$	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (Clausius)	$\Delta G^\ddagger$ (kcal/mol) bei 100°C
33.4	12.8	33.1	- 3	34.2
± 1.6	± 0.8	± 1.6	± 3	± 0.2

b. cis-trans-Isomerisierungen weiterer 2,2-Diphenyl-1-(cis-2-aryl-vinyl)-cyclopropane

Die cis-2-Aryl-vinyl-cyclopropane 26 bis 29 und 32 wurden 1,5 Stunden auf 200°C erhitzt. Auch hier isolierte man in hoher Ausbeute die zugehörigen Cyclopentene 62 bis 65 und 68, die zuvor aus den trans-2-Aryl-vinyl-cyclopropanen erhalten wurden. Die Einheitlichkeit der Umlagerungen folgte aus den 1H -NMR-Spektren und den Schmelzpunkten der Rohprodukte.

Die Gültigkeit von Schema 4a wurde auch für die Verbindungen 26, 28 und 29 vorausgesetzt. Die 1H -NMR-Signale der olefinischen Protonen von cis- und trans-2-Aryl-vinyl-cyclopropan sowie dem Cyclopenten-Derivat ermöglichten wieder die Bestimmung der prozentualen Anteile der drei Komponenten. Die erhaltenen Umsatzkurven waren denen von 6, 5 und 60 sehr ähnlich. Tab. 23 enthält die aus den zeitlichen Konzentrationsabnahmen von 26, 28 und 29 nach Gl. (12) gewonnenen k_a -Werte für 177.5°C

in Dekalin. Zusammen mit den k_{isom} der Tab. 15 erbrachte das Computerprogramm gut mit den experimentellen übereinstimmende, berechnete Umsatzkurven.

Tab. 23 RG-Konstanten der thermischen cis-trans-Isomerisierung von 2,2-Diphenyl-1-(cis-2-aryl-vinyl)-cyclopropanen in Dekalin bei $177.5 \pm 0.3^\circ\text{C}$ sowie partielle Geschwindigkeitsfaktoren F der radikalischen Phenylierung (Lit. 65)

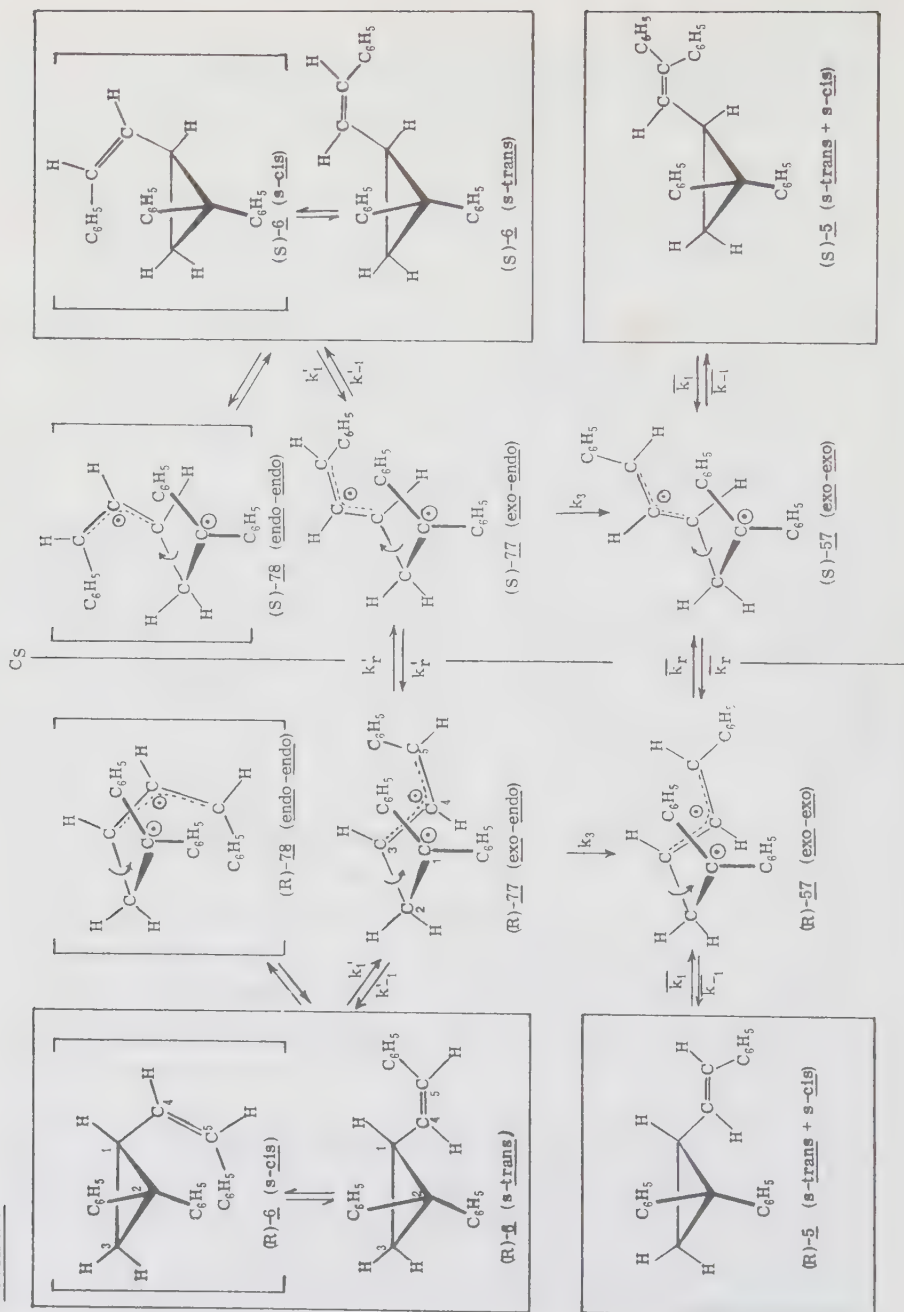
Formel-Nr.	R	$10^4 \cdot k_a \text{ (s}^{-1}\text{)}$	F von Ar-H
<u>6</u>	C_6H_5	1.96	1.0
<u>26</u>	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2\text{-(4)}$	4.52	7.7
<u>28</u>	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-Cl-(3)}$	2.09	1.1
<u>29</u>	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3\text{-(4)}$	2.16	1.3

c. Der Mechanismus der cis-trans-Isomerisierung

Für die unkatalysierte thermische cis-trans-Isomerisierung des 1,2-Dideuterio-äthylens beträgt $E_a = 65.0 \text{ kcal/mol}$ (Lit. 70). Man kann diesen Energiebetrag mit dem Unterschied der Bindungsenergien von Doppel- und Einfachbindung gleichsetzen; im Übergangszustand der Isomerisierung wird die π -Bindung vollständig gelöst. Der niedrigere E_a -Wert von 42.8 kcal/mol für die cis-trans-Isomerisierung des cis-Stilbens (Lit. 71) geht auf die Benzyl-Stabilisierung des bei der Rotation auftretenden Diradikals zurück. Beim Styrol-Abkömmling 6 würde man für eine entsprechende Rotation unter Aufhebung der π -Bindung eine Barriere erwarten, die etwa in der Mitte zwischen 65 und 43 kcal/mol liegt. Die experimentell beobachtete weit niedrigere Aktivierungsenthalpie von 33.1 kcal/mol weist auf einen anderen Mechanismus der cis-trans-Isomerisierung. Man kann die Senkung der Barriere zwanglos mit der Annahme eines Trimethylen-Diradikals als verantwortlicher Zwischenstufe deuten, in deren Allylradikal-Teil sich der Konfigurationswechsel ohne Aufhebung einer vollen π -Bindung vollzieht. Nachdem schon zur Beschreibung der Racemisierung das Trimethylen-Diradikal benutzt wurde, läßt sich für die Thermolyse des 2,2-Diphenyl-1-(cis-styryl)-cyclopropan das Reaktionsschema 5 aufstellen.

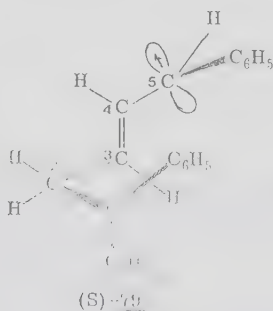
Die Beteiligung der s-cis-Form am Konformationsgleichgewicht ist im Falle von 6 noch fragwürdiger als beim trans-Styryl-Abkömmling 5; gegenüber 2-Phenyl und 3-H erzeugt das 5-Phenyl in s-cis-6 eine beträchtlich höhere VAN-DER-WAALS-Repulsion als das 5-H in s-cis-5. Selbst die schon früher erwähnten gauche-Formen dürften bei 6 erheblich mehr Spannung aufweisen als bei 5. Zweifel erscheinen berechtigt, ob die s-cis-

Scheme 5



und gauche-Konformationen überhaupt realisiert werden. Noch ausgeprägter dürften die Energieunterschiede zwischen dem exo-endo-Trimethylen 77 und dem endo-endo-Trimethylen 78 sein. Während der endo-Phenyl-Rest in 77 einem allzu engen Kontakt mit dem 3-H durch ein geringfügiges Herausdrehen aus der Allylebene ausweichen kann, kommt es in 78 zu starken Überschneidungen der Wirkungsradien von 5-Phenyl und dem Diphenyläthyl-Radikal. Bei der Homolyse der 1,2-Bindung von 6 wird 78 deshalb gegenüber 77 kaum zum Zuge kommen. Das endo-endo-Trimethylen 78 sollte kompetitiv in 1,3- und 1,5-Kombination eintreten. Daß ein direkter Übergang 6 $\rightarrow$ 60 nicht beobachtet wurde, berechtigt zur Annahme, daß 78 am Reaktionsgeschehen praktisch nicht beteiligt ist.

Die Triebkraft der cis-trans-Isomerisierung liegt natürlich im thermodynamischen Vorzug der Styryl-trans-Konfiguration. Aber auch im Trimethylen bedeutet der Übergang 77 $\rightarrow$ 57 mit k_3 eine Verminderung der sterischen Spannung des Allylradikals; im Zuge der 180°-Rotation um die 4,5-Achse wechselt der 5-Phenyl-Rest aus der behinderten endo-Position von 77 in die günstigere exo-Anordnung von 57, das als Verbindungsglied zu Schema 1 auftritt. Im Übergangszustand 79 steht die σ -Ebene des Benzylradikals C-5 auf der von C-2 bis C-5 gebildeten Ebene senkrecht; die Allylmesomerie geht dabei unter Ausbildung einer 3,4-Doppelbindung verloren.



Auch Schema 5 besitzt eine Symmetrieebene C_s , die beim Übergang (R)-77 $\rightleftharpoons$ (S)-77 bzw. (R)-57 $\rightleftharpoons$ (S)-57 durchschritten wird.

Die Rückführung der experimentellen RG-Konstanten $k_{rac} = 2 k_{inv}$ und k_a von 6 auf die "Elementarkonstanten" des Schemas 5 gelingt wie bei 5 mit Hilfe des Stationaritätsprinzips; abweichend von Schema 1 braucht man nur eine Trimethylen-Zwischenstufe, nämlich 77, zu berücksichtigen. Für die Bildung von (R)-6 aus (S)-6, d.h. für die

Racemisierung von 6 gilt somit

$$\frac{d[R-6]}{dt} = k_{inv} [S-6] = k_{-1}' [R-77]$$

[R-77] ergibt sich aus

$$\frac{d[R-77]}{dt} = k_R' [S-77] - k_R' [R-77] - k_{-1}' [R-77] - k_3 [R-77] = 0$$

Entsprechend erhält man für

$$\frac{d[S-77]}{dt} = k_1' [S-6] + k_R' [R-77] - k_{-1}' [S-77] - k_R' [S-77] - k_3 [S-77] = 0$$

Daraus lassen sich [S-77] und [R-77] für den Prozeß (S)-6 → (R)-6 errechnen.

$$[S-77] = \frac{k_1' (k_{-1}' + k_R' + k_3)}{(k_{-1}' + k_R' + k_3)^2 - k_R'^2} \cdot [S-6]; \quad [R-77] = \frac{k_1' \cdot k_R'}{(k_{-1}' + k_R' + k_3)^2 - k_R'^2} \cdot [S-6]$$

Also ist

$$\frac{d[R-6]}{dt} = k_{inv} [S-6] = \frac{k_{-1}' \cdot k_1' \cdot k_R'}{(k_{-1}' + k_R' + k_3)^2 - k_R'^2} \cdot [S-6]$$

$$\text{und } k_{inv} = \frac{k_{-1}' \cdot k_1' \cdot k_R'}{(k_{-1}' + k_R' + k_3)^2 - k_R'^2}$$

Die cis-trans-Isomerisierung von 6 verläuft bei 100°C 167mal langsamer als die Racemisierung von 6 und 697mal langsamer als die Racemisierung von 5. Angewandt auf die RG-Konstanten des Schemas 5, führt dies zu den Schlußfolgerungen $k_3 \ll k_{-1}', k_R'$ und $k_3 \ll k_{-1}', k_R'$. Die Ausdrücke für [S-77], [R-77] und k_{inv} vereinfachen sich deshalb zu

$$[S-77] = \frac{k_1' \cdot (k_{-1}' + k_R')}{k_{-1}' \cdot (k_{-1}' + 2 k_R')} \cdot [S-6]; \quad [R-77] = \frac{k_1' \cdot k_R'}{k_{-1}' \cdot (k_{-1}' + 2 k_R')} \cdot [S-6]$$

$$k_{inv} = \frac{k_1' \cdot k_R'}{k_{-1}' + 2 k_R'}$$

Gl. (14)

Die Bedingung $k_3 \ll \overline{k_{-1}}, \overline{k_r}$ bedeutet, daß das aus 77 entstandene 57 sofort nach 5 abfließt. Da die Racemisierung von (S)-6 über (S)-77 und (R)-77 viel rascher ist als der Übergang in 5, kommt für letzteren nur noch rac. 6 als Ausgangsmaterial in Frage. Es ergibt sich unmittelbar bei eingestelltem Gleichgewicht $\underline{6} \rightleftharpoons \underline{77}$, d.h. also $k_3 \ll k'_{-1}$,

$$\frac{d[5]}{dt} = k_a [6] = \frac{k'_1}{k'_{-1}} k_3 [6] \quad k_a = \frac{k_3 \cdot k'_1}{k'_{-1}} \quad \text{Gl. (15)}$$

Setzt man wieder $A = k_{\text{inv}}/k_a$, $h = k'_r/k_3$ und $y = k'_{-1}/k_3$, so gewinnt man aus Gl. (14) und (15) die Gl. (16).

$$A = \frac{k'_r \cdot k'_{-1}}{k_3 \cdot (k'_{-1} + 2 k'_r)} ; \quad A = \frac{h}{1 + 2 h/y} ; \quad y = \frac{2 \cdot A \cdot h}{h - A} \quad \text{Gl. (16)}$$

A beträgt bei 100°C 83,5; Tab. 24 gibt einige h-y-Wertepaare von Gl. (16) wieder.

Tab. 24 Zusammenhang zwischen $h = k'_r/k_3$ und $y = k'_{-1}/k_3$ nach Gl. (16) für $A = 83,5$

$h = k'_r/k_3$	$y = k'_{-1}/k_3$	$\Delta G^\ddagger$ 100°C (kcal/mol)
∞	167	a. 1,3-Kombination-4,5-Rotation 3.8
1000	181	
800	187	
600	192	
400	211	
300	230	
250.5	250.5	c. 1,3-Kombination-4,5-Rotation 2,3-Rotation-4,5-Rotation 4.1
200	286	
150	375	
120	550	
110	692	
83.5	∞	b. 2,3-Rotation-4,5-Rotation 3.3

Drei Extremfälle seien wieder näher diskutiert.

a. $h \rightarrow \infty$. Die Barriere der 2,3-Rotation in 77 verschwindet. Für diesen Fall erhält man aus Gl. (16) $y = 2 A$. Dieses Ergebnis ist mit der Überlegung in Einklang, daß vom

voll eingestellten Gleichgewicht $(R)\text{-}\underline{77} \rightleftharpoons (S)\text{-}\underline{77}$ ein Weg mit k'_{-1} zu $(R)\text{-}\underline{6}$, hingegen zwei Wege mit k_3 zu $\underline{5}$ offenstehen.

b. $y \rightarrow \infty$. Die Barriere für die 1,3-Kombination in $\underline{77}$ verschwindet. h ergibt sich aus Gl. (16) dann zu $h = A$. $(S)\text{-}\underline{77}$ steht mit $(S)\text{-}\underline{6}$ im Gleichgewicht, aus dem die Folgeschritte mit k'_r zu $(R)\text{-}\underline{77}$ und k_3 zu $(S)\text{-}\underline{57}$ führen.

c. Für $k'_r = k'_{-1} = k_e$ wird $h = y$. Nunmehr gilt

$$A = \frac{k_{inv}}{k_a} = \frac{k_e}{3 k_3} = 83.5; \quad \frac{k_e}{k_3} = h = y = 250.5.$$

Fall b (Fehlen einer Barriere für die 1,3-Cyclisierung) sei näher betrachtet. Die Schwellen für die Rotation um die 2,3- bzw. 4,5-Achse von $\underline{77}$ unterscheiden sich dann laut Tab. 24 um 3.3 kcal/mol. Abb. 22 bietet das in diesem Fall gültige Energieprofil.

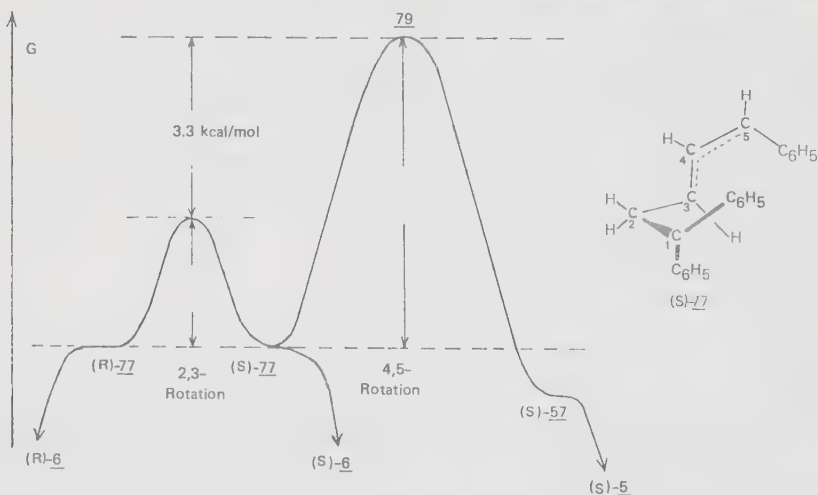


Abb. 22 Energieprofil für die Rotationen des aus $(S)\text{-}\underline{6}$ hervorgehenden Trimethylen-Diradikals $(S)\text{-}\underline{77}$ für den Grenzfall $y = k'_{-1}/k_3 \rightarrow \infty$

Wie groß sind die beiden Barrieren der Abb. 22? Für die 2,3-Rotation in $\underline{57}$ wurde früher ein Aktivierungsbedarf von 7 kcal/mol angenommen. Legt man denselben Wert für den Übergang von $(R)\text{-}\underline{77}$ nach $(S)\text{-}\underline{77}$ zugrunde, erfordert die Drehung um die 4,5-Achse einen Aufwand von 10 kcal/mol.

Welcher Zusammenhang besteht zwischen dieser Rotationsschwelle und der Mesomerie-Energie des Allylradikals?

Als Mesomerie-Energie oder Stabilisierungsenergie definiert man den Unterschied zwischen dem tatsächlichen Energiegehalt einer Molekel und dem seiner stabilsten Grenzstruktur. Dieser werden dabei die Atomabstände zugeschrieben, die durch die in der Grenzformel vorhandenen Bindungen bedingt werden und im allgemeinen nicht mit denen in der wirklich vorliegenden Molekel übereinstimmen. Fordert man hingegen für Grenzstruktur und tatsächlich vorhandene Molekel exakt gleiche Geometrien, so wird der Energieunterschied zwischen ihnen als Delokalisierungsenergie bezeichnet. Mesomerie-Energie und Delokalisierungsenergie differieren um den Energiebetrag, der nötig ist, um die Grenzstruktur in Bindungslängen und -winkeln dem mesomeren Molekül anzupassen.

Rotationsbarriere und Mesomerie-Energie können gleichgesetzt werden, wenn der Übergangszustand der Rotation ein brauchbares Modell für die energieärmste Grenzformel darstellt. Dies ist der Fall, wenn im Zuge der Rotation die gesamte durch den Betrag der Mesomerie-Energie ausgedrückte Delokalisierung aufgehoben wird.

Man erkennt aus Abb. 23 a, daß diese Forderung beim Allylradikal 80 aus folgenden Gründen in guter Näherung erfüllt wird. Im Übergangszustand 81 gibt es ebenso wie in den Grenzstrukturen 80 a und 80 b keine Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit den p_z -Orbitalen der Doppelbindung. Für 80 a und 80 b folgt dies aus der definitionsgemäßen Fixierung der Valenzbeziehungen in einer mesomeren Grenzformel, in 81 ist das p_z -Orbital an C-3 orthogonal zu denen an C-1 und C-2. Der einzige signifikante Unterschied zwischen 81 und 80 a/80 b ist geometrischer Natur: die σ -Ebene von C-3 ist in 81 senkrecht, in 80 a/80 b hingegen parallel zur Doppelbindungsebene ausgerichtet. Vernachlässigt man die daraus resultierende Differenz an konformativer Spannung, dürfen 81 und 80 a/80 b energetisch gleichgesetzt werden. Bei der Rotation im Allylradikal tritt also in der Tat dessen Mesomerie-Energie als Aktivierungsschwelle auf.

In Lit. 72 findet man für die Allylradikal-Stabilisierungsenergie Werte zwischen 9.3 und 24 kcal/mol. Die mit zuverlässig erscheinenden Methoden gewonnenen Daten stützen sich auf den Vergleich der C-H-Dissoziations-Enthalpien in Propan und Propen (Lit. 72f, 73), auf die Gleichgewichtskonstante der Dissoziation von Diallyl in zwei Allylradikale (Lit. 72g) oder auf die Rotationsbarrieren in 1,3,5-Hexatrienen (Lit. 72h) und alkylierten Allenen (Lit. 72i) und liegen in einem Bereich von 12-14 kcal/mol.

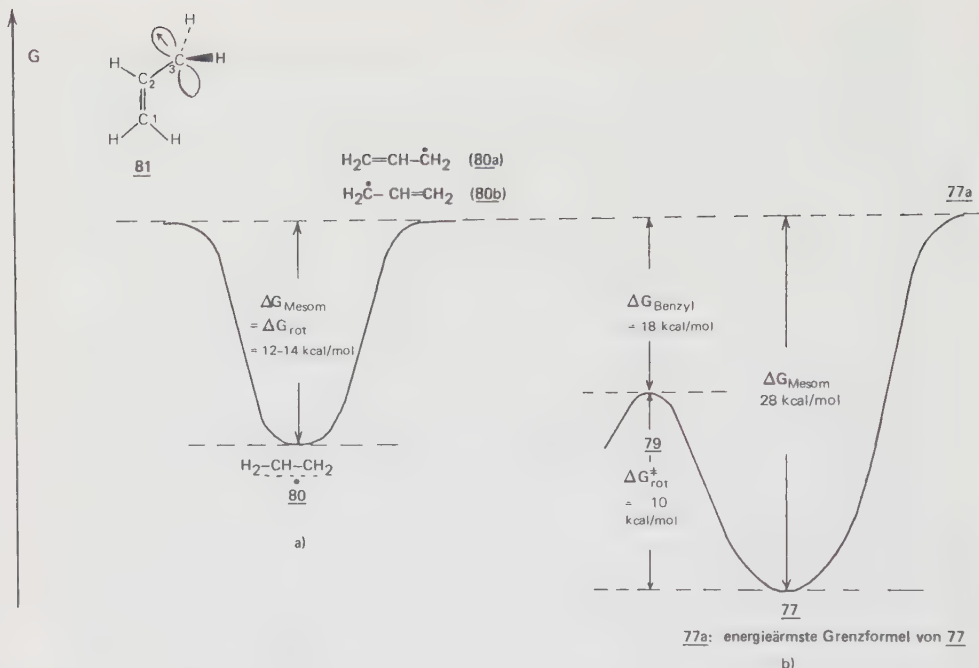


Abb. 23 Zusammenhang zwischen Mesomerie-Energie und Rotationsbarriere
a) beim Allyl-Radikal b) beim Allylteil von **77**.

Die Mesomerie-Energie des Phenyl-allylradikals **77** wird durch die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons über Doppelbindung und 5-Phenyl bestimmt. Der Übergangszustand **79** der 4,5-Rotation läßt keine Wechselwirkung zwischen den p_z -Orbitalen von C-5 einerseits und C-3,4 andererseits zu, weil die σ -Ebene des Benzylradikals auf der Doppelbindungsebene senkrecht steht. Das ungepaarte Elektron kann aber weiterhin über 5-Phenyl delokalisiert werden. Im Verlauf der 4,5-Rotation verliert **77** also nicht seine gesamte Stabilisierungsenergie, sondern nur den auf allylische Wechselwirkung zurückgehenden Anteil. Dieser ist geringer als die Mesomerie-Energie des ungestörten Allylradikals (12-14 kcal/mol), da in **77** Vinyl- und Phenylrest um das ungepaarte Elektron konkurrieren und damit keinem von beiden die volle Elektronendichte zugute kommt. In **79** ist hingegen die Benzylresonanz, die $\Delta G = 18 \text{ kcal/mol}$ beträgt (Lit. 73), voll ausgebildet. Diese beiden Effekte tragen zusammen mit der Verringerung der konformativen Spannung beim Übergang **77** $\rightarrow$ **79** dazu bei, daß die 4,5-Rotationsbarriere in **77** erheblich unter den 12-14 kcal/mol beim Allylradikal liegt.

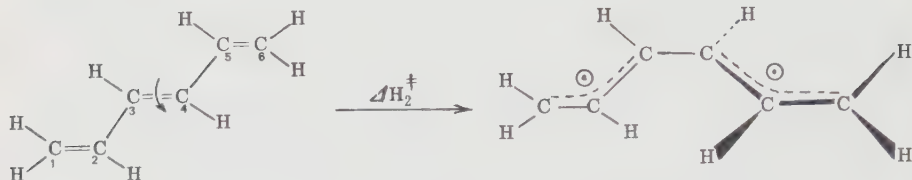
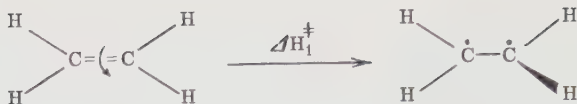
Jüngst fand SUSTMANN (Lit. 115) für das 1,1-Dicyan-2-t-butyl-Radikal aus der Temperaturabhängigkeit des ESR-Spektrums eine Rotationsbarriere von $\Delta G^\ddagger = 9.0 \text{ kcal/mol}$. Folgt man der oben gebrachten Argumentation, so beträgt die aus dem Stabilisierungseffekt der beiden Nitrilgruppen folgende Schwächung der allylischen Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit der Doppelbindung näherungsweise $12-9 = 3 \text{ kcal/mol}$. Die Substitution eines H-Atoms gegen die Nitrilgruppe senkt die Energie des Methylradikals um $\Delta G = 17 \text{ kcal/mol}$ (Lit. 73). Wegen der mangelnden Additivität der Stabilisierungsenergien muß man für zwei Nitrilgruppen einen geringeren Wert als $2 \times 17 = 34 \text{ kcal/mol}$ ansetzen. 25-30 kcal/mol erscheinen vernünftig.

Betrachtet man die Resultate am Phenyl-allylsystem 77 im Lichte dieser Befunde, erhebt sich die Frage nach der dort zu erwartenden Rotationsschwelle. Sie sollte höher sein als im Radikal von SUSTMANN, da nur ein Substituent zur Stabilisierung des Radikals im Grund- und Übergangszustand der Rotation beiträgt. Die Stabilisierung des Methylradikals durch Phenyl ($\Delta G = 18 \text{ kcal/mol}$) und Cyan ($\Delta G = 17 \text{ kcal/mol}$) ist vergleichbar. Die oben angegebene 4,5-Rotationsbarriere von 10 kcal/mol erscheint somit für 77 plausibel.

Wie groß ist nunmehr die Stabilisierungsenergie von 77, d.h. also die Summe von allylischer und benzyli-scher Radikalstabilisierung? Wenn der um 10 kcal/mol über 77 liegende Übergangszustand 79 noch $\Delta G = 18 \text{ kcal/mol}$ für das Benzylradikal besitzt, muß die Gesamtstabilisierung im Grundzustand $\Delta G = 28 \text{ kcal/mol}$ betragen (Abb. 23b). Die Mesomerie-Energie von 77 bleibt hinter dem aus den Werten von Lit. 73 additiv berechneten Betrag zurück. Vernachlässigt man den Diphenyläthyl-Radikalrest und berücksichtigt nur den Vinyl- und den Phenylsubstituenten am Radikalzentrum, erhält man $15 + 18 = 33 \text{ kcal/mol}$, d.h. 5 kcal/mol mehr als oben gefunden.

79 liegt bei 100°C um $\Delta G = 34.2 \text{ kcal/mol}$ über dem Grundzustand von 6; nimmt man für die 4,5-Rotationsbarriere 10 kcal/mol an, dann folgt daraus für den Energieunterschied zwischen 77 und 6 ein Betrag von $\Delta G = 24 \text{ kcal/mol}$. Laut Gl.(15) stehen 6 und 77 im Gleichgewicht; man errechnet für 77 einen Gleichgewichtsanteil von $10^{-12}\%$.

Wegen ihrer Bedeutung sei die Arbeit von DOERING und BEASLEY (Lit. 72h) näher diskutiert. Die Autoren ermitteln die Mesomerie-Energie des Allylradikals durch einen Vergleich der Aktivierungsbarrieren bei der Rotation um die C=C-Achse des Äthylens und die zentrale Doppelbindung des 1,3,5-Hexatriens.



Für $\Delta H_1^\ddagger$ und $\Delta H_2^\ddagger$ gilt:

- 1) $\Delta H_1^\ddagger = A + 4 (E_{HC^1} - E_{HC^1\bullet})$
- 2) $\Delta H_2^\ddagger = A + R - 2M + 2(E_{C^1C^1} - E_{C^1C^1\bullet}) + 2(E_{HC^1} - E_{HC^1\bullet})$
- 3) $\Delta H_1^\ddagger - \Delta H_2^\ddagger = 2M - R - 2(E_{C^1C^1} - E_{C^1C^1\bullet}) + 2(E_{HC^1} - E_{HC^1\bullet})$

wenn A die zur Entkopplung einer π -Bindung erforderliche Energie, R die Mesomerie-Energie des Hexatriens, M die des Allylradikals und die E-Glieder Bindungsenthalpien bedeuten, wobei C' ein sp^2 -C-Atom und C'• ein sp^2 -C-Radikalzentrum symbolisieren. R wird durch einen Vergleich der Hydrierungsenthalpien von Äthylen, 1,5-Hexadien und trans-1,3,5-Hexatrien unter Zuhilfenahme einer Bindungsenergien-Korrektur nach DEWAR und SCHMEISING (Lit. 72k) zu 3.8 kcal/mol bestimmt. Mit diesem Wert, $\Delta H_1^\ddagger = 63.5$ und $\Delta H_2^\ddagger = 43.0$ kcal/mol errechnet man für M 12.2 kcal/mol, wenn die Klammerausdrücke in 3) jeweils null gesetzt werden.

Im Gegensatz zu 77 und 80 tritt also beim Hexatrien im Zuge der Rotation kein Verlust, sondern ein Gewinn an Mesomerie-Energie auf. Der durchlaufene Übergangszustand ist ein gutes Modell für zwei orthogonal angeordnete und damit voneinander unabhängige Allylradikal-Systeme, wenn auch die unterschiedlichen konformativen Effekte in Hexatrien-Grundzustand und Rotationsübergangszustand vernachlässigt werden. Das gefundene M stellt eine echte Mesomerie-Energie und nicht, wie die Autoren angeben, eine Delokalisierungsenergie dar; nach der Entkopplung der 3,4- π -Bindung müssen die 2,3- und 4,5-C-C-Einfachbindungen zur Ausbildung eines Allylradikal-Systems verkürzt, die 1,2- und 5,6-Doppelbindungen hingegen verlängert werden. Die dafür nötige Energie ist bereits in M enthalten.

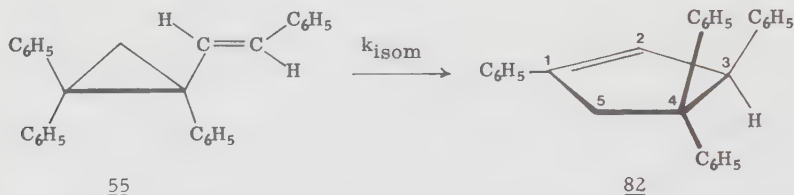
Substituenten-Effekte. 5-Aryl-Substituenten sollten sich in der Schwelle der 4,5-Rotation durch ihre Wirkung auf das ungepaarte Elektron an C-5 von 79 bemerkbar machen; dies wird in der Tat durch den in Tab. 23 angedeuteten Zusammenhang von k_a und F illustriert. In 73 und 79 liegen Radikale vom Cyclohexadienyl-Typ vor, auf die ein Kernsubstituent R einen ähnlichen Einfluß ausüben sollte. Der Substituenten-Effekt auf die Racemisierung läßt sich damit erklären, daß sich die Variation von Ar wie in der trans-2-Aryl-vinyl-Reihe hauptsächlich auf die Ringöffnungs-Konstante k_1 und damit auf das Energieniveau der Trimethylen-Zwischenstufe auswirkt. Bei gleichen elektronischen Verhältnissen wird der Quotient $k_{rac}(\underline{cis})/k_{rac}(\underline{trans})$ durch die sterischen Effekte bei der cis-Angliederung von Ar bestimmt.

IV. Versuche in der 1,2,2-Triphenyl-1-styryl-cyclopropan-Reihe

A. 1,2,2-Triphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan

1. Präparative Untersuchungen

Nach zweistündigem Erhitzen von 55 auf 120°C in Dioxan isolierte man zu 96% das 1,3,4,4-Tetraphenyl-cyclopenten (82), dessen ¹H-NMR-Spektrum in τ -Werten und Gestalt der Signale dem des 3,4,4-Triphenyl-cyclopentens 60 sehr ähnlich ist (Abb. 24). Die Protonen des 5-Methylens bilden ein AB-System mit $J = 15.5$ Hz; 2-H und 3-H erscheinen als verbreiterte Singulets, da nur geringe Kopplungen bestehen. Im UV-Spektrum erkennt man den Styrol-Chromophor ($\lambda_{\max} = 260$ nm, $\epsilon = 8600$).



Das Protonenresonanz-Spektrum des Thermolyse-Rohprodukts ließ keine Nebenprodukte erkennen; die Ringerweiterung 55 $\rightarrow$ 82 verläuft einheitlich.

Daß die Bildung von 82 von reversibler Öffnung und Schließung des Cyclopropan-Rings begleitet wird, zeigte die Thermolyse von optisch aktivem 1,2,2-Triphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan; (S)-55 änderte bei 70°C in Dekalin seine bei 365 nm gemessene spezifische Drehung von -310° auf $+285^\circ$. Das ¹H-NMR-Spektrum bewies die nahezu vollständige Umwandlung des Ausgangsmaterials in das Ringerweiterungsprodukt 82, das bemerkenswerterweise in optisch aktiver Form entstand. Racemisierung und Ringerweiterung von (S)-55 laufen also nebeneinander ab; man erkennt darin den Unterschied zum Reaktionsverhalten des 2,2-Diphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan (5).

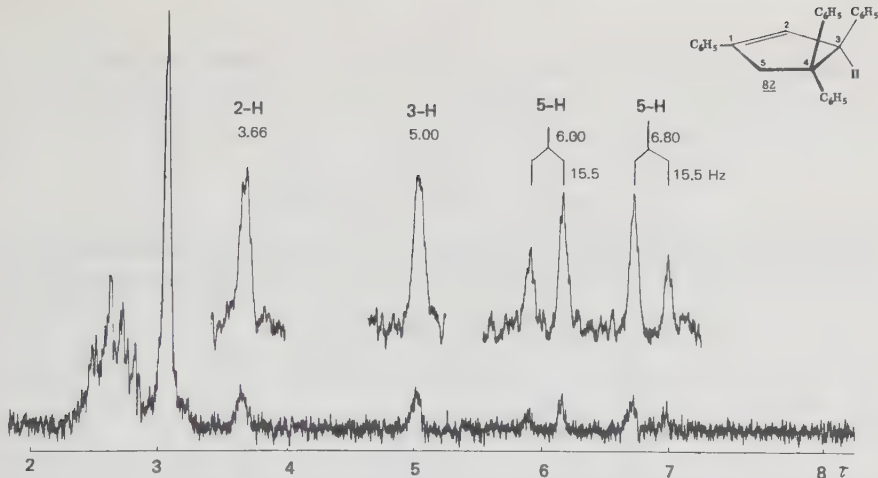
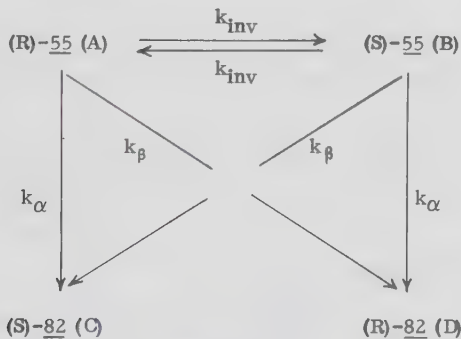


Abb. 24 ^1H -NMR-Spektrum von 1,3,4,4-Tetraphenyl-cyclopenten (82) bei 60 MHz in CDCl_3 mit TMS als internem Standard

2. Formalkinetische Behandlung



Schema 6

Schema 6 geht insofern über die präparativen Befunde hinaus, als es für jeden Antipoden von 55 zwei sterische Möglichkeiten der Ringerweiterung (k_{α} und k_{β}) eröffnet. Auch die kinetische Behandlung kann jedoch nicht darüber entscheiden, ob die Bruttokonstante k_{isom} eine Komponente k_{β} enthält. Das mit $k_{\text{rac}} = 2 \cdot k_{\text{inv}}$ angestrebte Gleichgewicht zwischen (R)- und (S)-55 wird im Gegensatz zum 2,2-Diphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan (5) nicht voll eingestellt, da ständig Material irreversibel nach (R)- und (S)-82 abfließt. Die beobachtete Drehwertsänderung ist also auf ein

Zusammenwirken von Racemisierung und Ringerweiterung zurückzuführen.

Der bei der Thermolyse von optisch aktivem 55 zur Zeit t gefundene Drehwert α_t ergibt sich zu

$$\alpha_t = \alpha_1 \cdot l \cdot (A-B) - \alpha_2 \cdot l \cdot (C-D)$$

wobei α_1 und α_2 die spezifischen Drehungen von 55 und 82, l die Länge des Polarisometer-Rohres und A bis D die Konzentrationen der in Schema 6 definierten Verbindungen bedeuten. Setzt man $A-B = x$ und $C-D = y$, so ist

$$\alpha_t = \alpha_1 \cdot l \cdot x - \alpha_2 \cdot l \cdot y$$

Mit $k_{\text{isom}} = k_\alpha + k_\beta$ gilt für die zeitlichen Änderungen von A und B:

$$\frac{dA}{dt} = -k_{\text{inv}} \cdot A + k_{\text{inv}} \cdot B - (k_\alpha + k_\beta) \cdot A = -k_{\text{inv}} \cdot (A-B) - k_{\text{isom}} \cdot A$$

$$\frac{dB}{dt} = -k_{\text{inv}} \cdot B + k_{\text{inv}} \cdot A - (k_\alpha + k_\beta) \cdot B = k_{\text{inv}} \cdot (A-B) - k_{\text{isom}} \cdot B$$

Subtraktion liefert

$$\frac{d(A-B)}{dt} = \frac{dx}{dt} = -2 \cdot k_{\text{inv}} \cdot x - k_{\text{isom}} \cdot x = -(k_{\text{rac}} + k_{\text{isom}}) \cdot x$$

Integration führt zu $x = x_0 \cdot e^{-(k_{\text{rac}} + k_{\text{isom}}) \cdot t}$, wenn für $t = 0$
 $x = x_0$.

In gleicher Weise erhält man für

$$\frac{dC}{dt} = k_\alpha \cdot A + k_\beta \cdot B \quad \text{und} \quad \frac{dD}{dt} = k_\alpha \cdot B + k_\beta \cdot A$$

$$\frac{d(C-D)}{dt} = \frac{dy}{dt} = A \cdot (k_\alpha - k_\beta) - B \cdot (k_\alpha - k_\beta) = (k_\alpha - k_\beta) \cdot x.$$

Einführen von x ergibt

$$\frac{dy}{dt} = (k_\alpha - k_\beta) \cdot x_0 \cdot e^{-(k_{\text{rac}} + k_{\text{isom}}) \cdot t};$$

$$y = -\frac{(k_\alpha - k_\beta) \cdot x_0}{k_{\text{rac}} + k_{\text{isom}}} \cdot e^{-(k_{\text{rac}} + k_{\text{isom}}) \cdot t} + P$$

Die Integrationskonstante P wird aus der Anfangsbedingung $y = 0$ für $t = 0$ berechnet.

$$P = \frac{(k_{\alpha} - k_{\beta}) \cdot x_0}{k_{\text{rac}} + k_{\text{isom}}} ; \text{ also ist } y = \frac{(k_{\alpha} - k_{\beta}) \cdot x_0}{k_{\text{rac}} + k_{\text{isom}}} \cdot \left[1 - e^{-(k_{\text{rac}} + k_{\text{isom}}) \cdot t} \right]$$

Damit sind x und y als Funktionen von t ausgedrückt und können in die Gleichung für α_t eingesetzt werden.

$$\alpha_t = \alpha_1 \cdot l \cdot x_0 \cdot e^{-(k_{\text{rac}} + k_{\text{isom}}) \cdot t} - \frac{(k_{\alpha} - k_{\beta}) \cdot x_0 \cdot \alpha_2 \cdot l}{k_{\text{rac}} + k_{\text{isom}}} \cdot \left[1 - e^{-(k_{\text{rac}} + k_{\text{isom}}) \cdot t} \right]$$

Die Grenzwerte von α_t für $t \rightarrow 0$ und $t \rightarrow \infty$ sind

$$\alpha_0 = \alpha_1 \cdot l \cdot x_0 \quad \text{und} \quad \alpha_{\infty} = \frac{-(k_{\alpha} - k_{\beta}) \cdot x_0 \cdot \alpha_2 \cdot l}{k_{\text{rac}} + k_{\text{isom}}}.$$

Damit vereinfacht sich α_t zu

$$\alpha_t = \alpha_0 \cdot e^{-(k_{\text{rac}} + k_{\text{isom}}) \cdot t} + \alpha_{\infty} \cdot \left[1 - e^{-(k_{\text{rac}} + k_{\text{isom}}) \cdot t} \right].$$

Umformung und Logarithmieren des Ausdrucks ergibt Gl. (17).

$$\log \frac{\alpha_0 - \alpha_{\infty}}{\alpha_t - \alpha_{\infty}} = \frac{(k_{\text{rac}} + k_{\text{isom}}) \cdot t}{2.303} \quad \text{Gl. (17)}$$

Die Bedeutung von k_{isom} wird folgendermaßen sichtbar:

$$\frac{dA + dB}{dt} = \frac{d(A+B)}{dt} = \frac{dz}{dt} = -k_{\text{isom}} \cdot (A+B) = -k_{\text{isom}} \cdot z$$

mit $z = A+B$. Integration mit der Anfangsbedingung $z = z_0$ für $t = 0$ liefert

$$z = z_0 \cdot e^{-k_{\text{isom}} \cdot t} \quad \text{Gl. (18)}$$

Damit können k_{isom} und k_{rac} durch folgende kinetische Versuche bestimmt werden:

a. k_{isom} ist nach Gl. (18) die RG-Konstante für die nach erster Ordnung verlaufende Ringerweiterung $\underline{55} \rightarrow \underline{82}$;

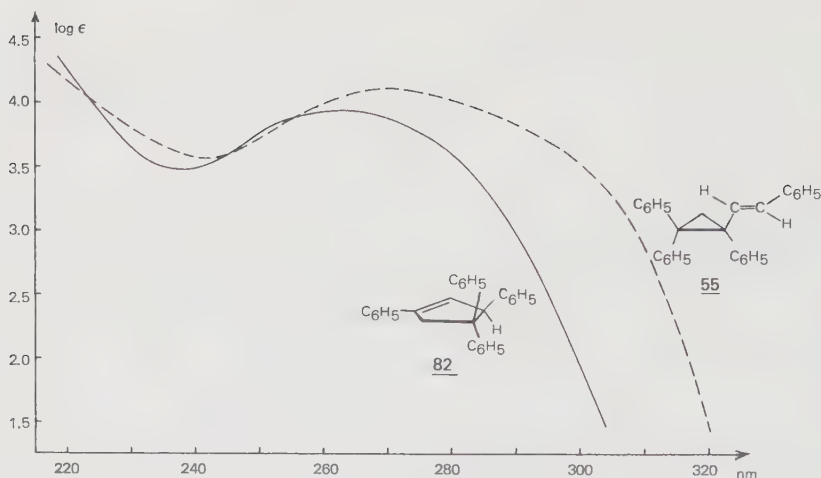


Abb. 25 UV-Extinktionen von 1, 2, 2-Triphenyl-1-(*trans*-styryl)-cyclopropan (55) und 1, 3, 4, 4-Tetraphenyl-cyclopenten (82) in Dekalin.

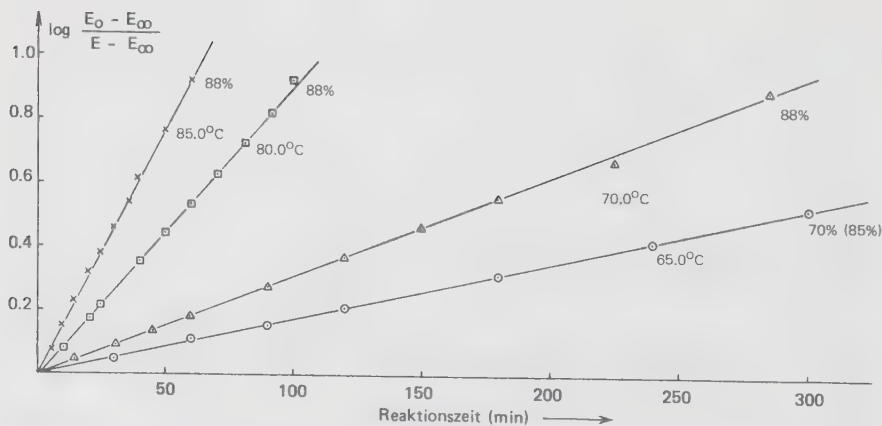


Abb. 26 UV-spektroskopische Verfolgung der Ringerweiterung von 1, 2, 2-Triphenyl-1-(*trans*-styryl)-cyclopropan (55) in Dekalin bei verschiedenen Temperaturen.

b. k_{rac} ergibt sich aus der zeitlichen Änderung des Drehwerts bei der Thermolyse von optisch aktivem 55 nach Einsetzen von k_{isom} mittels Gl. (17).

3. UV-spektroskopische Verfolgung der Ringerweiterung 55 $\rightarrow$ 82

In Gl. (18) erscheint nur die Summe der Konzentrationen von (R)- und (S)-55; da ihr Verhältnis beliebig gewählt werden kann, empfiehlt es sich, von rac. 55 auszugehen. Die UV-Spektren von 55 und 82 (Abb. 25) lassen bei spektroskopisch rein verlaufender Ringerweiterung eine Abnahme der bei 295 nm in Dekalin gemessenen Extinktion um den Faktor 10 erwarten. Daß nach Abschluß der Umlagerung die für 82 berechnete Extinktion erreicht wurde, unterstreicht den glatten Ablauf. Zur Bestimmung von k_{isom} bediente man sich wiederum der Gl.(4), in die Gl. (18) nach Einführen der Extinktionen und Logarithmieren übergeht. Tab. 25 enthält die für vier Temperaturen in Dekalin ermittelten RG-Konstanten; die von Gl. (4) geforderte Linearität war, wie Abb. 26 zeigt, bis zu hohen Umsätzen gewahrt. Die Aktivierungsparameter erhielt man wieder mit dem Programm ARRHEY; für die Berechnung der Fehlergrenzen wurde eine Unsicher-

Tab. 25 RG-Konstanten und Aktivierungsparameter für die Ringerweiterung von 1,2,2-Triphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan (55) ($1.5 \cdot 2.0 \cdot 10^{-4}$ mol/l) zu 1,3,4,4-Tetraphenyl-cyclopenten (82) in Dekalin (UV-Methode)

Temperatur °C	$10^4 \cdot k_{isom}$ (s ⁻¹)	Halbwertszeit (min)	Messung bis % Umsatz	
65.0	0.655	177	85	
65.0	0.662	174	85	
70.0	1.16	100	87	
70.0	1.18	98	88	
80.0	3.50	33	88	
80.0	3.42	34	88	
85.0	5.86	20	89	
85.0	5.86	20	88	
E_a (kcal/mol)	log A	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (Clausius)	$\Delta G^\ddagger$ bei 100°C (kcal/mol)
26.3	12.8	25.6	- 2.1	26.4
± 1.0	± 0.6	± 1.0	± 2.9	± 0.1

heit von $\pm 5\%$ in den RG-Konstanten und $\pm 0.3^\circ\text{C}$ in den Temperaturangaben zugrunde gelegt. Bei der graphischen Auftragung von k_{isom} gegen $1/T$ ergab sich exakt eine Gerade.

4. Verfolgung der Drehwertsänderung von (S)-55 in Dekalin

Die Gültigkeit der Gl. (17) bis zu hohen Umsätzen zeigt Abb. 27 für fünf Temperaturen. Die zugehörigen k_{isom} -Werte erhielt man entweder unmittelbar aus Tab. 25 oder durch Extrapolation mit Hilfe der Aktivierungsparameter. In Tab. 26 findet man RG-Konstanten und Aktivierungsparameter der Racemisierung; für deren Berechnung mit dem Programm ARRHEY nahm man wieder eine Unsicherheit von $\pm 5\%$ in den k_{rac} -Werten und von $\pm 0.3^\circ\text{C}$ in den Temperaturwerten an. Die ausgezeichnete Linearität der Beziehung zwischen $\log k_{\text{rac}}$ und $1/T$ erkennt man durch graphische Auftragung.

Tab. 26 RG-Konstanten für die Drehwertsänderung und für die Racemisierung von (S)-(+)-1,2,2-Triphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan (S)-(+)-55 in Dekalin; die Aktivierungsparameter gelten für die Racemisierung.

Temperatur	$10^4 \cdot (k_{\text{rac}} + k_{\text{isom}})$ (s ⁻¹)	$10^4 \cdot k_{\text{isom}}$ (s ⁻¹)	$10^4 \cdot k_{\text{rac}}$ (s ⁻¹)	Halbwertszeit der Racemisierung (min)
50.0	0.360	0.105	0.255	454
50.0	0.366	0.105	0.261	444
60.0	1.24	0.363	0.877	132
60.0	1.23	0.363	0.867	133
65.0	2.13	0.659	1.47	79
65.0	2.13	0.659	1.47	79
70.0	3.72	1.17	2.55	45
70.0	3.76	1.17	2.59	45
74.9	6.10	2.00	4.10	28
74.9	6.17	2.00	4.17	28
E_a (kcal/mol)	$\log A$	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (Clausius)	$\Delta G^\ddagger$ (kcal/mol) bei 100°C
24.9	12.3	24.3	-4.5	26.0
± 0.8	± 0.5	± 0.8	± 2.3	± 0.1

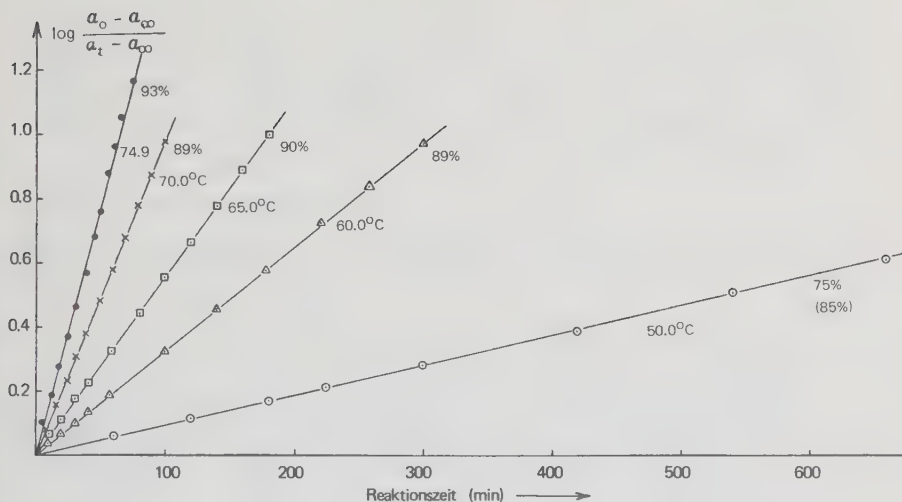


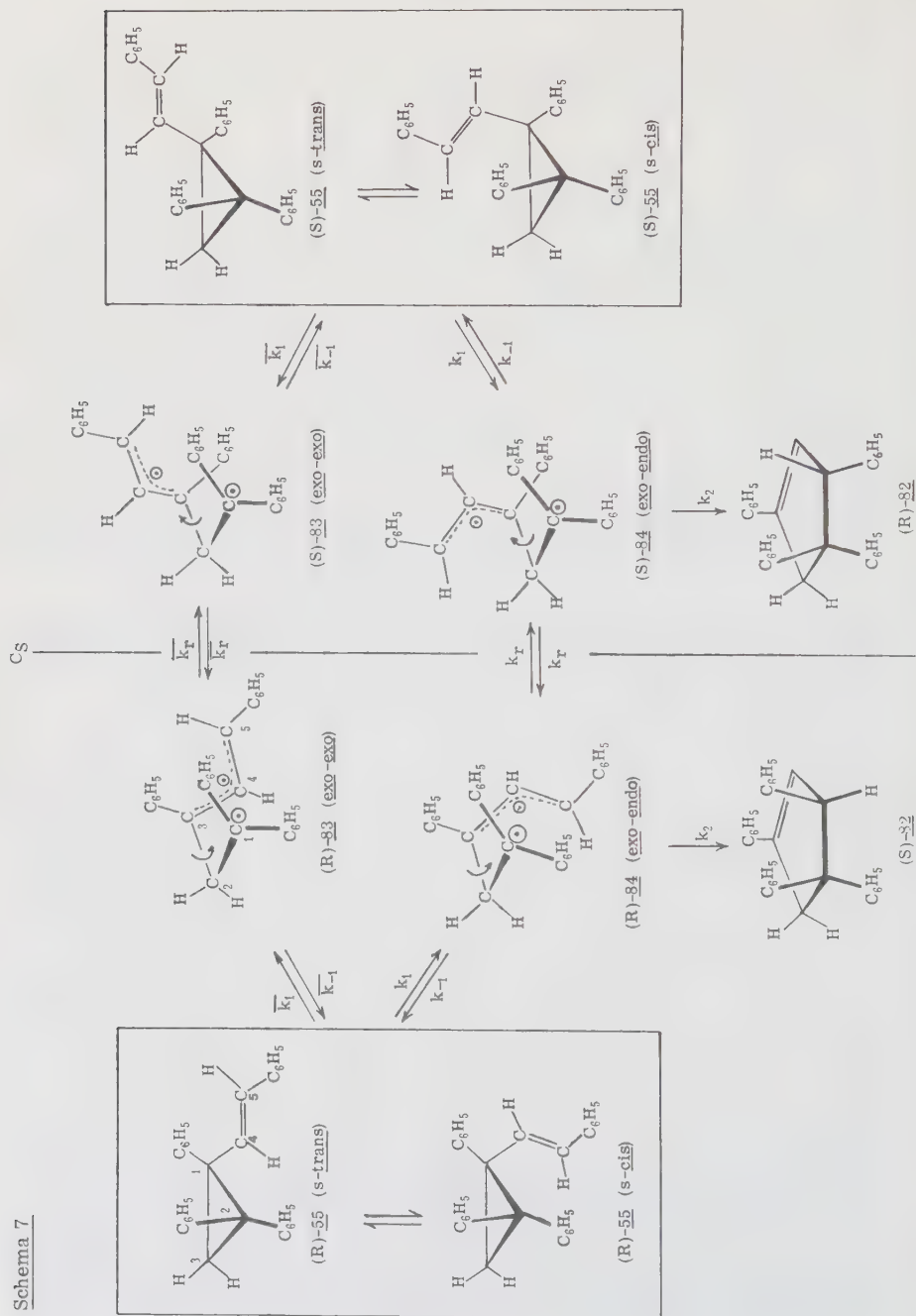
Abb. 27 Verfolgung der Drehwertsänderung von (S)-1,2,2-Triphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan (S)-55 bei verschiedenen Temperaturen in Dekalin

5. Reaktionsschema

Das Reaktionsschema für Racemisierung und Ringerweiterung von 1,2,2-Triphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan (Schema 7) ist dem für 2,2-Diphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan aufgestellten Schema 1 in allen Einzelschritten analog. In beiden Fällen erfolgt die geometrische Isomerisierung durch Rotation um die 2,3-Bindungsachse der Trimethylen-Zwischenstufen. Die Gl. (6), (7) und (8) können unverändert übernommen werden, da die Prämissen $k_{-1} = \overline{k}_{-1}$ und $k_T = \overline{k}_T$ wohl auch hier zu vertreten sind. Die Übergangszustände der 1,3-Kombination liegen weiterhin nahe bei den Trimethylenen; wie bei 57 und 69 muß im Zuge der 2,3-Rotation auch in 83 und 84 jeweils derselbe Rest - hier 3-Phenyl, dort 3-H - an der Benzhydryl-Gruppierung von C-1 vorbeigeführt werden.

Der entscheidende Unterschied zur 2,2-Diphenyl-Reihe liegt in der aus der Substitution der Trimethylen-Zwischenstufen folgenden Änderung von $g = \overline{k}_1/k_1$ und $A = k_{inv}/k_{isom}$. 83 und 84 tragen von den drei Substituenten des Allylsystems zwei in der exo- und einen in der endo-Stellung. Wegen seiner größeren Raumerfüllung dürfte der endo-ständige Diphenyläthyl-radikalrest in 84 eine etwas höhere VAN-DER-WAALS-Kom-

Schema 7



pression erzeugen als das endo-3-Phenyl in 83; man darf also für 83 ein niedrigeres Energieniveau annehmen als für 84 und damit g auf Werte größer als 1 beschränken. Eine wie in III. C durchgeführte Diskussion von Gl. (8) zeigt, daß g dann nur Werte zwischen 1 und 1.86 annehmen kann, denn A beträgt im vorliegenden Fall 0.93. Dies entspricht in den Freien Enthalpien von 83 und 84 einem Unterschied von null bis 0.46 kcal/mol. Aus Tab. 27 sind einige Lösungswerte von Gl. (8) für A = 0.93 und g = 1.0, 1.5 und 1.86 zu entnehmen.

Tab. 27 Abhängigkeit von $f = k_r/k_2$ und $x = k_{-1}/k_2$ nach Gl. (8) für A = 0.93 und g = 1.0, 1.5 und 1.86

$f = k_r/k_2$	$x = k_{-1}/k_2$		
	g = 1.0	g = 1.5	g = 1.86
0.325	-	-	∞
0.330	-	-	11.13
0.340	-	-	3.17
0.345	-	-	2.20
0.350	-	-	1.61
0.371	-	∞	0.53
0.465	∞	2.79	0
0.480	28.74	2.33	·
0.5	12.29	1.10	·
0.6	3.17	0.59	·
0.7	1.92	0.44	·
0.8	1.44	0.35	·
1.0	1.03	0.28	·
2.0	0.63	0.19	·
5	0.49	0.16	·
10	0.46	0.15	·
20	0.44	0.15	·
∞	0.43	0.14	0

Im Gegensatz zu 5 ist bei 55 eine definierte Aussage über das Größenverhältnis von k_{-1} und k_r in den Trimethylen-Zwischenstufen möglich. 83 und 84 besitzen gleichartig substituierte Allylradikal-Systeme wie die für die Thermolyse der 1,2-Diphenyl-1-

(trans-styryl)-cyclopropane 41 und 42 postulierten Trimethylene 89, 90, 91 und 92. Setzt man die relative Reaktionsgeschwindigkeit von Benzyl- und Benzhydryl-Radikal bezüglich der 1,3- und 1,5-Kombination mit dem Allyl-radikal gleich, so darf man den für 89, 90, 91 und 92 errechneten Wert für $x = k_{-1}/k_2 = 1.85$ für 83 und 84 ($\Delta G^\ddagger = 0.46$ kcal/mol bei 100°) übernehmen; aus Tab. 27 leitet man daraus für $f = k_r/k_2$ einen Wertebereich von ca. 0.35 bis 0.7 ab, wenn g zwischen 1 und 1.86 variiert. Mit dem Mittelwert $f = 0.5$ erhält man für $k_r/k_{-1} = f/x = 0.27$; die 2,3-Rotation in 83 und 84 ist also ca. viermal langsamer und besitzt eine um 1.0 kcal/mol höhere Aktivierungsschwelle als die 1,3-Kombination. Der 3-Phenyl-Rest erhöht die Rotationsbarriere im Vergleich zu 57 und 69; schätzte man sie dort zu 7 kcal/mol, sind 8-9 kcal/mol für 83 und 84 sicher nicht überhöht. Für die 1,3-Kombination müssen also 7-8 kcal/mol Aktivierungsenthalpie aufgebracht werden, was sich mit der SALEMschen Annahme einer Nullbarriere für den Ringschluß zum Cyclopropan (Lit. 6) nicht vereinbaren läßt. Abb. 28 bietet das Energieprofil für Racemisierung und Ringerweiterung von 55 unter Verwendung der oben gewonnenen Ergebnisse.

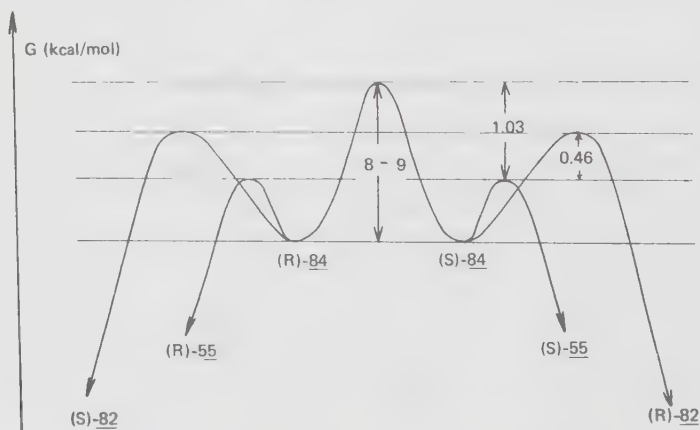


Abb. 28 Energieprofil für Racemisierung und Ringerweiterung von 1,2,2-Triphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan (55) für $f = k_r/k_2 = 0.5$

Beim Vergleich mit dem 2,2-Diphenyl-System müssen die dort aufgezeigten Alternativen a, b und c herangezogen werden; g setzt man 1.

Für den Grenzfall a (Nullbarriere für die 2,3-Rotation) erhielt man im System 57-69 $x = k_{-1}/k_2 = 93$. Der Austausch von 3-H gegen Phenyl zieht somit eine Senkung von x um einen Faktor 46 nach sich, was mit einer Verringerung von k_{-1} oder einer Erhöhung von k_2 oder mit beidem erklärt werden kann. x wird durch drei Faktoren bestimmt: 1. den Elektronendichten an C-3 und C-5, die für den σ -Bindungsgrad im Übergangszustand von 1,3- und 1,5-Ringschluß verantwortlich sind; 2. dem Substitutionsgrad der sich vereinigenden Radikalzentren, der zu unterschiedlichen sterischen Wechselwirkungen bei deren Annäherung führt; 3. der geometrischen Ähnlichkeit zwischen den Trimethylenen und den Übergangszuständen der beiden Ringschlüsse. Nach Modellbetrachtungen erfordert die 1,3-Überlappung der p_z -Orbitale eine geringere Verformung der Bindungswinkel als die 1,5-Kombination, was nach dem "principle of least motion" (Lit. 75) die Cyclopropan-Bildung begünstigt. Ein Absinken von k_{-1} in 83-84 gegenüber 57-69 läßt sich mit dem erst- und zweitgenannten Effekt erklären. Die symmetrische Anordnung der beiden Phenylkerne könnte die Elektronendichte an C-3 verringern; zudem erfolgt die 1,3-Kombination in 83-84 zwischen zwei tertiären, in 57-69 hingegen zwischen einem tertiären und einem sekundären Radikal. Entsprechend muß die C-5-Elektronendichte in 83-84 gegenüber 57-69 zunehmen, während C-1 und C-5 in beiden Fällen dieselben Substituenten tragen; daraus folgt $k_2(\underline{83-84}) > k_2(\underline{57-69})$. Einfluß 3 bleibt naturgemäß für 2,2-Diphenyl- und 1,2,2-Triphenyl-System derselbe.

Grenzfall b (Nullbarriere für die 1,3-Kombination) führte in 57-69 zu $f = k_r/k_2 = 46,8$; der im Triphenylsystem um den Faktor 94 kleinere Wert kann einerseits mit der oben diskutierten Erhöhung der Rotationsschwelle, andererseits mit einem möglicherweise angewachsenen k_2 begründet werden.

Grenzfall c (gleiche Barrieren für 2,3-Rotation und 1,3-Kombination) ergab für 57-69 $f = x = 140$; die im 1,2,2-Triphenylcyclopropyl-System weit geringeren Werte von f und x erklären sich in Analogie zu a und b aus einer Erniedrigung von k_{-1} und k_r bzw. einer Erhöhung von k_2 . Will man den x -Wert des 1,2-Diphenyl-Systems für 83-84 nicht übernehmen, kann folgende Abschätzung durchgeführt werden. Die Bildung von optisch aktivem 82 aus (S)-55 ist nicht mit $k_r \gg k_2$ vereinbar; eine rasche Rotation um die 2,3-Achsen von 83-84 führt nämlich zu beschleunigter Racemisierung, was der beobachteten bevorzugten Bildung eines der beiden Antipoden von 82 widerspräche. Man wird also auch von dieser Überlegung in das Gebiet kleiner Werte für $f = k_r/k_2$ verwiesen, was eine Bestätigung für die oben gemachte Annahme bedeutet.

Die Konfigurationszuordnung von (+)- und (-)-82 stützt sich darauf, daß laut Schema 7 der Weg von (S)-55 nach (R)-82 kürzer ist als nach (S)-82; bezogen auf die RG-Konstanten von Schema 6 wird dies durch $k_\alpha > k_\beta$ wiedergegeben. Eine - experimentell wahrscheinlich durchführbare - Bestimmung der optischen Reinheit des bei der Thermolyse von (S)-55 gebildeten Cyclopenten-Derivates 82 läßt keinen unmittelbaren Rückschluß auf den Wert von f in 84 zu; Racemisierung und Ringerweiterung laufen nämlich mit vergleichbaren Geschwindigkeiten ab, so daß die Antipoden von 82 aus (R)- und (S)-55 entstehen und ihr Mengenverhältnis einer Art Integration über den gesamten Reaktionsverlauf entspricht.

B. Thermolyse des 1,2,2-Triphenyl-1-(cis-styryl)-cyclopropan (56)

Durch Erhitzen von 56 in Dioxan auf 130°C erhält man 1,3,4,4-Tetraphenyl-cyclopenten (82) in hoher Ausbeute; im ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts findet man keine Fremdbanden. Ob die Ringerweiterung mit oder ohne Beteiligung von 1,2,2-Triphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan (55) als Zwischenprodukt erfolgt, bedarf weiterer Untersuchungen.

V. Versuche in der 1,2-Diphenyl-1-(2-aryl-vinyl)-cyclopropan-Reihe

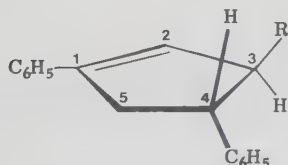
Der Austausch eines Phenylrestes gegen H erzeugt an C-2 des Cyclopropan-Rings ein zweites chirales Zentrum. Im Gegensatz zum 2,2-Diphenyl- und 1,2,2-Triphenyl-System sind nun neben der Ringerweiterung zum Cyclopenten-Derivat zwei Arten der geometrischen Isomerisierung möglich: Racemisierung und cis-trans-Isomerisierung. Im ersten Fall ändert sich die Konfiguration an zwei, im zweiten Fall an einem Asymmetrie-Zentrum. Untersucht wurden nur die Thermolysen optisch inaktiver 1,2-Diphenyl-1-(2-aryl-vinyl)-cyclopropane; deren erwartungsgemäß auftretende cis-trans-Isomerisierung entspricht der Racemisierung in der 2,2-Diphenyl- und 1,2,2-Triphenyl-Reihe. Man kann somit für alle drei Substitutions-Typen gleichbleibende Reaktionen miteinander vergleichen, Ringerweiterung und Konfigurationswechsel an einem Cyclopropan-C-Atom.

A. trans-2-Aryl-vinyl-Systeme

1. Präparatives

Beim Erhitzen der cis-1,2-Diphenyl-Verbindung 41 auf 160°C erhielt man 94% einer

kristallinen Substanz, der die Struktur eines trans-1,3,4-Triphenyl-cyclopentens (85) zugeordnet wurde. Der Konstitutionsbeweis folgt an späterer Stelle. Die analog durchgeführte Thermolyse des trans-1,2-Diphenyl-Isomeren 42 erbrachte 92% 85. In beiden Fällen stellte man durch die ^1H -NMR-Spektren der Rohprodukte die Einheitlichkeit der Umlagerung sicher; auffallenderweise bleibt unterschiedliche Anordnung der Phenylreste am Cyclopropan ohne Einfluß auf die Struktur des Ringerweiterungs-Produkts. In ebenso glatter Reaktion gingen auch die cis-1,2-Diphenyl-vinylcyclopropane 45, 47 und 48 in die entsprechenden trans-3-Aryl-1,4-diphenyl-cyclopentene 86, 87 und 88 über; ihre Protonenresonanz-Spektren sind dem von 85 so ähnlich, daß an der Gemeinsamkeit der Struktur nicht gezweifelt werden kann.



<u>85</u>	R = C ₆ H ₅
<u>86</u>	C ₆ H ₄ -CH ₃ -(4)
<u>87</u>	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(4)
<u>88</u>	1-Naphthyl

Die Verfolgung der Thermolyse von 41 und 42 mit Hilfe der Protonenresonanz-Spektroskopie zeigte, daß die irreversible Ringerweiterung zu 85 von einer mit vergleichbarer Geschwindigkeit ablaufenden cis-trans-Isomerisierung am Cyclopropan-Ring begleitet wird. Erhitzte man die cis-Verbindung 41 in Dekalin auf 90 °C und unterbrach die Reaktion in geeigneten Zeitabständen, erschienen im Bereich der olefinischen Protonen neben den Signalen von 41 bald auch die des trans-1,2-Diphenyl-Isomeren 42. Erst im weiteren Verlauf wurde das breite Ein-Protonen-Singulett von 85 sichtbar (Abb. 29). Entsprechend bildete sich bei der Umsetzung von 42 rasch das cis-Isomere 41, während die Ringerweiterung zu 85 sich weit langsamer vollzog. Die trans-Styryl-Anordnung bleibt unangetastet, da weder die Signale von 43 noch von 44 erschienen.

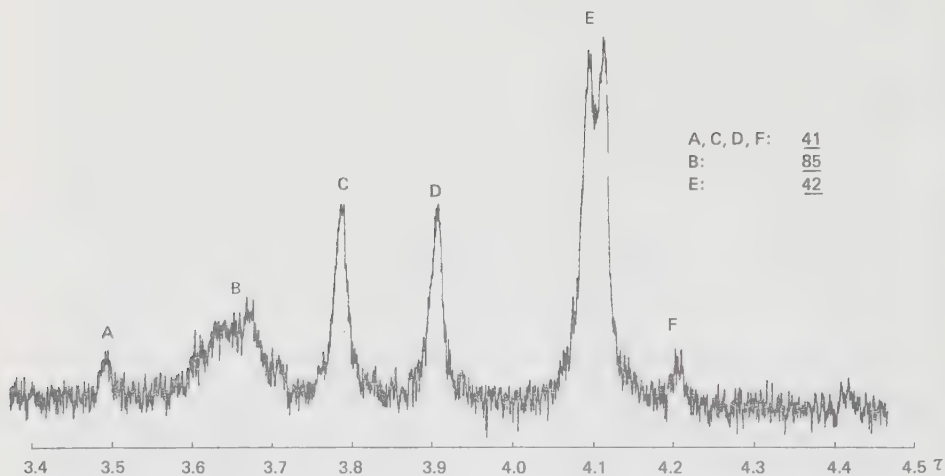
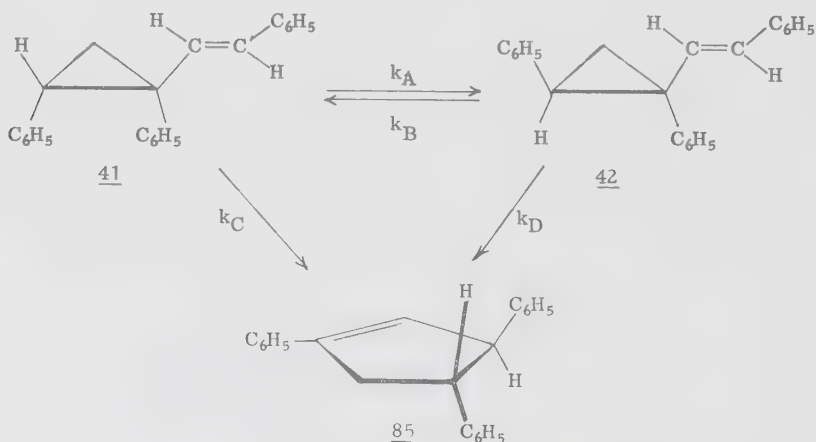


Abb. 29 ^1H -NMR-Spektrum von *cis*-1,2-Diphenyl-1-(*trans*-styryl)-cyclopropan (41)
nach 750 min Erhitzen auf 90.0°C in Dekalin bei 60 MHz

Schema 8



2. Kinetische Untersuchungen an cis- und trans-1,2-Diphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan

Die vier Teilschritte von Schema 8 bestehen aus einer Kombination von Parallel- und Folgereaktionen. Die Situation ist ähnlich wie beim 1,2,2-Triphenylsystem und unterscheidet sich von den Verhältnissen im 2,2-Diphenyl-Fall; cis-trans-Isomerisierung und Ringerweiterung können nicht bei weit auseinanderliegenden Temperaturen getrennt gemessen werden.

Wie in III.D.3 wurden die Anteile der drei Komponenten über ihre Vinylprotonen-Signale quantitativ aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestimmt. Die auf diese Weise erhaltenen Umsatzkurven (Abb. 30 und 31) bieten folgendes Bild:

a. Begann man mit reinem cis-Isomeren 41, so fiel dessen Konzentration im gesamten Bereich monoton ab; die trans-Verbindung 42 erreichte nach 180 min ihren Maximalanteil von 39%, um sich dann asymptotisch der Null-Linie anzunähern. Die Konzentration von 85 stieg ohne Induktionszeit monoton an.

b. Ging man von reiner 1,2-trans-Diphenyl-Verbindung 42 aus, zeigte nun 41 nach 150 min ein Maximum mit 31%; die Bildung des Cyclopentens erfolgte auch hier ohne Induktionsperiode. Das cis-trans-Gleichgewicht $41 \rightleftharpoons 42$ wurde wegen des mit vergleichbarer Geschwindigkeit verlaufenden Abflusses nach 85 in keinem der beiden Fälle vollständig eingestellt.

Eine Abschätzung der vier RG-Konstanten des Schemas 8 erreichte man mit der Methode der Anfangssteigung (Lit. 76); die Tangentensteigungen der Umsatzkurven von 42 und 85 in Abb. 30 bzw. von 41 und 85 in Abb. 31 für $t = 0$ erlaubten eine, wenn auch ungenaue Bestimmung von k_A bis k_D nach folgenden Gleichungen.

Für $[41]_0 = 100\%$:

$$\left(\frac{d[42]}{dt} \right)_0 = k_A [41]_0; \quad \left(\frac{d[85]}{dt} \right)_0 = k_C [41]_0$$

Für $[42]_0 = 100\%$:

$$\left(\frac{d[41]}{dt} \right)_0 = k_B [42]_0; \quad \left(\frac{d[85]}{dt} \right)_0 = k_D [42]_0$$

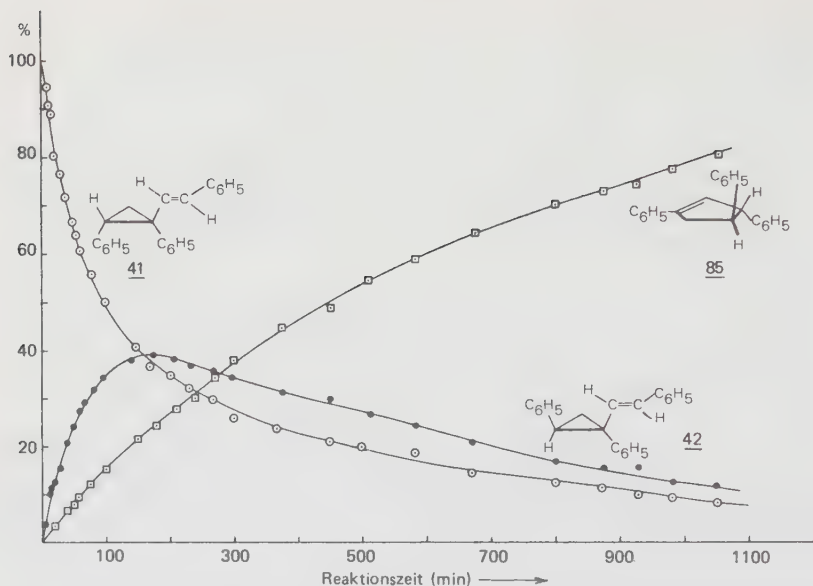


Abb. 30 Konzentrations-Zeit-Funktionen beim Erhitzen von cis-1,2-Diphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan (41) in Dekalin auf 99,5°C; die ausgezogenen Kurven sind mit den RG-Konstanten von Tab. 28 berechnet.

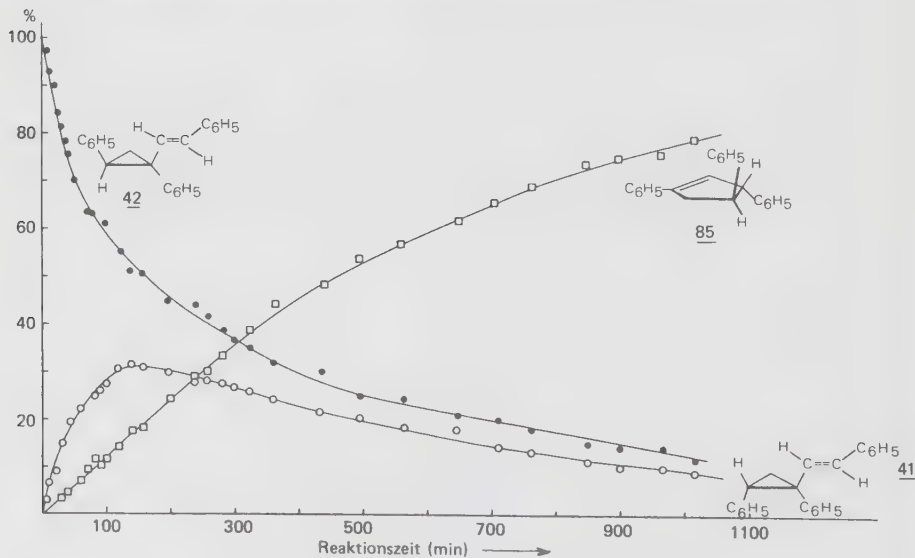


Abb. 31 Analoge Konzentrations-Zeit-Funktionen beim Erhitzen des trans-1,2-Diphenyl-Isomeren 42 in Dekalin auf 99,5°C.

Diese Näherungswerte dienten zur Berechnung der Umsatzkurven von 41, 42 und 85 für beide Fälle mit Hilfe des Programms von MC LAUGHLIN und ROZETT (Lit. 69). Durch Iteration der eingegebenen RG-Konstanten erzielte man schließlich nahezu vollständige Übereinstimmung zwischen den berechneten und experimentellen Umsatzkurven (Abb. 30 und 31).

Nach der Bewältigung von Schema 8 mit dem Rechenprogramm bot die Bestimmung der Aktivierungsparameter der Einzelschritte keine Schwierigkeiten. k_A bis k_D wurden für vier weitere Temperaturen nach dem oben geschilderten Verfahren gewonnen; für 120.5°C verwendete man nur die von reinem 41 aus begonnenen Konzentrations-Bestimmungen. Tab. 28 enthält die RG-Konstanten sowie die in gewohnter Weise mit dem Programm ARRHEY berechneten Aktivierungsparameter, deren Fehlergrenzen aus einer angenommenen Unsicherheit von $\pm 10\%$ in den k -Werten und von $\pm 0.3^\circ\text{C}$ in den

Tab. 28 RG-Konstanten (s^{-1}) und Aktivierungsparameter der Teilschritte von
Schema 8; Lösungsmittel Dekalin, Anfangskonzentration 1,5 mol/l

Temperatur $^\circ\text{C}$	$10^4 k_A$	$10^4 k_B$	$10^4 k_C$	$10^4 k_D$	
90,0	0.47	0.35	0.11	0.085	
99,5	1.20	0.95	0.28	0.24	
105,8	2.0	1.7	0.53	0.36	
109,6	2.9	2.2	0.77	0.57	
120,5	7.6	6.2	1.9	1.8	
Teilschritt	E_a (kcal/mol)	$\log A$	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (Clausius)	$\Delta G^\ddagger$ bei 100°C (kcal/mol)
k_A	25.9 ± 1.3	11.2 ± 0.8	25.1 ± 1.3	-9.5 ± 3.6	28.7 ± 0.2
k_B	26.5 ± 1.3	11.5 ± 0.8	25.8 ± 1.3	-8.4 ± 3.6	28.9 ± 0.2
k_C	26.4 ± 1.3	10.9 ± 0.8	25.6 ± 1.3	-10.0 ± 3.6	29.7 ± 0.2
k_D	27.8 ± 1.3	11.6 ± 0.8	27.0 ± 1.3	-7.8 ± 3.6	29.9 ± 0.2

Temperaturmessungen resultieren. Die graphische Auftragung von $\log k_A$ bis $\log k_D$ gegen $1/T$ lieferte befriedigende Geraden. Betrachtet man $k_A/k_B = K_{tc} = 1.26$ als Gleichgewichtskonstante der cis-trans-Isomerisierung von 41 und 42, so fände man im - nicht voll eingestellten - Gleichgewicht 42% cis- und 58% trans-Form, verglichen mit nur 8% cis-Form beim 1,2-Diphenyl-cyclopropan (Lit. 77, 10). Offensichtlich sind die vom trans-Styryl- und vom Phenyl-Rest ausgelösten VAN-DER-WAALS-Repulsionen vergleichbar.

3. Mechanismus

Die cis-trans-Isomerisierung vollzieht sich nach Schema 9 auf den beiden parallelen Reaktionssträngen 41(s-trans)-89-91-42(s-trans) bzw. 41(s-cis)-90-92-42(s-cis). Grundsätzlich ist der Konfigurationswechsel durch 2,3- oder 1,2-Rotation in den Trimethylen-Zwischenstufen möglich; im zweiten Fall dürfte jedoch die Barriere wegen der geringeren Raumerfüllung der 1- gegenüber den 3-Substituenten weit niedriger sein. Wir wollen also die 2,3-Rotation vernachlässigen, worin ein entscheidender Unterschied zum 2,2-Diphenyl- und 1,2,2-Triphenyl-System liegt.

Das Energieniveau der Trimethylene 89 bis 92 wird wohl wieder in erster Linie von den VAN-DER-WAALS-Kompressionen der Substituenten in der endo-Stellung des Allylsystems bestimmt. Ergab sich schon für die sehr ähnlich gebauten Trimethylene 83-84 ein maximaler Energieunterschied von ca. 0.5 kcal/mol, werden die Differenzen hier noch geringer ausfallen. Der Verlust eines 1-Phenylrestes senkt den Raumbedarf des Äthylradikal-Teils, so daß nunmehr dessen endo-Anordnung in 90-92 mit der endo-Phenyl-Gruppierung in 89/91 energetisch als gleichwertig gelten kann. Ebenso wenig dürfte auch die Stellung des 1-Phenyls in 89-90 gegenüber der in 91-92 zu Energieunterschieden Anlaß geben. Die nahe bei 1 liegende Gleichgewichtskonstante von 41 und 42 stützt den Schluß auf einen vergleichbaren Raumanspruch von Phenyl- und trans-Styryl-Rest; zudem ist der C-C-C-Winkel an C-2 gegenüber dem Cyclopropan aufgeweitet (Lit. 5, 6).

Bezeichnet man die "Elementarkonstanten" von Schema 9 in der gewohnten Weise, so folgt für die Ringöffnungen der Vinylcyclopropane $\bar{k}_1 = k_1$ bzw. $\bar{k}_1^* = k_1^*$. Dabei betrachtet man die s-trans- bzw. s-cis-Konformerengemische von 41 und 42 jeweils als einheitliche "pools", deren Energieniveaus sich um $\Delta G_{tc} = R \cdot T \cdot \ln K_{tc} = 0.2$ kcal/mol bei 100°C unterscheiden. Die angenommene Energiegleichheit von 89 bis 92 führt dann zu $K_{tc} = \bar{k}_1/k_1^*$. Die weiteren Prämissen $k_p = k_r^* = \bar{k}_p = \bar{k}_r^*$ und

$k_{-1} = k_{-1}^* = \overline{k}_{-1} = \overline{k}_{-1}^*$ lassen sich in derselben Weise begründen wie beim 2,2-Diphenyl- und 1,2,2-Triphenyl-System. Auffallenderweise benützt nur 92, nicht aber 90 die Möglichkeit zur 1,5-Kombination; die Rotation 90 $\longrightarrow$ 92 bedarf offensichtlich einer weit geringeren Aktivierung als die cis-Annäherung von 1- und 5-Phenyl bei der Bildung von cis-1,3,4-Triphenyl-cyclopenten (93).

Mit den oben erarbeiteten Voraussetzungen gestattet auch für Schema 9 die Anwendung des BODENSTEIN'schen Stationaritätsprinzips eine Rückführung der Bruttogrößen k_A bis k_D auf die Elementar-RG-Konstanten.

Für die Bildung von 85 gilt

$$\frac{d [85]}{dt} = k_2 [92]$$

Entsteht 92 aus 41, so ist

$$\frac{d [92]}{dt} = k_R [90] - k_R [92] - k_{-1} [92] - k_2 [92] = 0$$

$$[92] = \frac{k_R}{k_{-1} + k_2 + k_R} [90]$$

$$\frac{d [90]}{dt} = k_1 [41] + k_R [92] - k_R [90] - k_{-1} [90] = 0$$

Mit dem Ausdruck für [92] erhält man aus der letzten Gleichung für [90]

$$[90] = \frac{k_1 (k_{-1} + k_2 + k_R) [41]}{(k_{-1} + k_R) (k_{-1} + k_2 + k_R) - k_R^2}$$

$$\text{Damit ist } [92] = \frac{k_1 k_R [41]}{(k_{-1} + k_R) (k_{-1} + k_2 + k_R) - k_R^2} = \frac{k_1 k_R}{N} [41]$$

$$\text{mit } N = (k_{-1} + k_R) (k_{-1} + k_2 + k_R) - k_R^2$$

Also ergibt sich für

$$\frac{d [85]}{dt} = k_C [41] = \frac{k_1 k_2 k_R}{N} [41]$$

$$\text{und} \quad k_C = \frac{k_1 k_2 k_R}{N}$$

Wird 92 hingegen von 42 aus gebildet, gilt

$$\frac{d[92]}{dt} = k_1^* [42] + k_R [90] - k_R [92] - k_2 [92] - k_{-1} [92] = 0$$

$$\frac{d[90]}{dt} = k_R [92] - k_R [90] - k_{-1} [90] = 0$$

Wie oben erhält man daraus

$$[92] = \frac{k_1^* (k_{-1} + k_R)}{N} [42]$$

$$\text{und} \quad \frac{d[85]}{dt} = k_D [42] = \frac{k_1^* k_2 (k_{-1} + k_R)}{N} [42]$$

$$k_D = \frac{k_1^* k_2 (k_{-1} + k_R)}{N}$$

$$\text{Setzt man } \frac{k_C}{k_D} = A = 1.17, \text{ ist}$$

$$\frac{k_1 k_2 k_R}{N} = \frac{A k_1^* k_2 (k_{-1} + k_R)}{N}$$

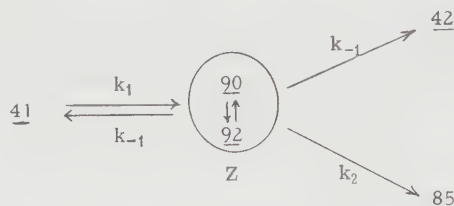
$$\text{Mit } K_{tc} = \frac{k_1}{k_1^*} \text{ folgt}$$

$$\frac{k_R}{k_{-1}} = f/x = \frac{1}{(K_{tc}/A - 1)}$$

Einsetzen von $A = 1.17$ und $K_{tc} = 1.26$ liefert für 99.5°C

$$k_R/k_{-1} = f/x = 13$$

Die Barriere der 1,2-Rotation ist somit in 90 und 92 um 1.9 kcal/mol niedriger als die der 1,3-Kombination. Dieses Resultat läßt sich vereinfachend dahin erweitern, daß 90 und 92 in einer gemeinsamen Energiemulde Z liegen, die von den Wällen der beiden Ringschlüsse umgeben wird.



42 und 85 werden dann vom Rotameren-Gleichgewicht 90/92 aus in Konkurrenzreaktionen gebildet; nach der Methode der Partitionskoeffizienten gilt

$$\frac{d[85]}{dt} = k_1 \frac{k_2}{k_2 + 2 k_{-1}} [41]; \quad \frac{d[42]}{dt} = k_1 \frac{k_{-1}}{k_2 + 2 k_{-1}} [41]$$

Für die Isomerisierung von 41 zu 42 steht aber auch noch der Weg über 89 und 91 zur Verfügung. Wertet man wieder in Analogie zu 90-92 auch 89-91 als einheitliche Zwischenstufe, so ist mit $k_1 = \overline{k_1}$

$$\frac{d[42]}{dt} = k_1 \cdot \frac{k_{-1}}{2 k_{-1}} [41] = \frac{k_1}{2} [41]$$

Insgesamt ergibt sich für die Bildung von 42 aus 41

$$\frac{d[42]}{dt} = k_A [41] = k_1 \left(1/2 + \frac{k_{-1}}{k_2 + 2 k_{-1}} \right) [41]$$

$$k_A = k_1 \left(0.5 + \frac{k_{-1}}{k_2 + 2 k_{-1}} \right) \quad \text{Gl. (19)}$$

Zudem folgt aus obiger Ableitung

$$\frac{d[85]}{dt} = k_C [41] = k_1 \frac{k_2}{k_2 + 2 k_{-1}} [41]$$

$$k_C = k_1 \cdot \frac{k_2}{k_2 + 2 k_{-1}} \quad \text{Gl. (20)}$$

Aus dem experimentellen Wert $k_C/k_A = 0.23$ bei 99.5°C ergibt sich aus Gl. (19) und (20)

$$k_{-1}/k_2 = x = 1.9.$$

Die analog durchgeführte Rechnung für die Isomerisierung von 42 in 41 und 85 liefert mit $k_D/k_B = 0.25$

$$k_{-1}/k_2 = x = 1.8,$$

Mittelwert für x ist also 1.85.

Die Freien Aktivierungsenthalpien von 1,3- und 1,5-Kombination unterscheiden sich also um 0.5 kcal/mol. Diese Daten führen zum Energieprofil der Abb. 32.

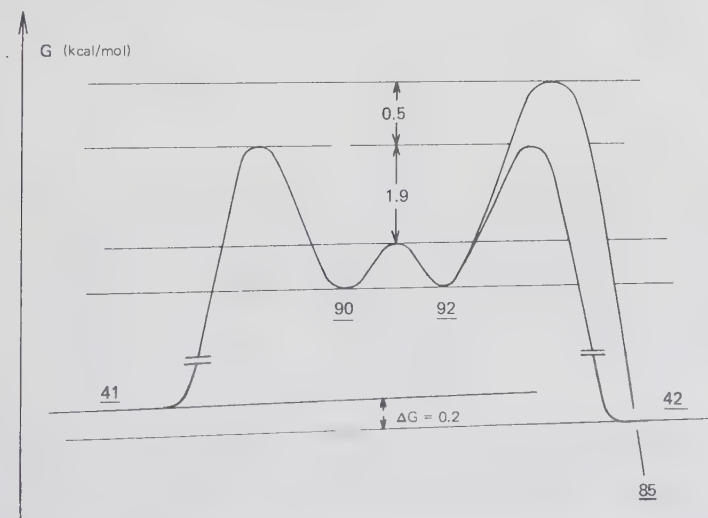


Abb. 32 Energieprofil für cis-trans-Isomerisierung und Ringerweiterung der 1,2-Diphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropane 41 und 42

Mit dem oben ermittelten Wert für x erkennt man aus Gl. (19), daß $k_A = 0.9 k_1$ und aus Gl. (20), daß $k_C = 0.2 k_1$ ist. Von dem gesamten, durch $2 k_1$ dargestellten von 41 ausgehenden Materialstrom werden 45% nach dem trans-Isomeren 42 und 10% nach dem Ringerweiterungsprodukt 85 geleitet, während 45% wieder zurückkehren.

Im Gegensatz zum 2,2-Diphenyl- und 1,2,2-Triphenyl-System sind somit alle RG-Konstanten-Verhältnisse der Trimethylen-Zwischenstufen im Rahmen der skizzierten Vereinfachungen zugänglich. Die Ursache dafür liegt in zwei Zusatzinformationen, die bei den früheren Systemen fehlten, der bekannten Lage des cis-trans-Gleichgewichtes 41 $\rightleftharpoons$ 42 und der Bildung nur eines Cyclopenten-Stereoisomeren.

Worin unterscheiden sich die Trimethylene 89 bis 92 von den bisher behandelten?

Beim Vergleich mit dem 2,2-Diphenyl-Fall müssen weiterhin die Alternativen a, b und c (S. 53 ff.) diskutiert werden, zwischen denen auch die vorliegenden Erkenntnisse zum 1,2-Diphenyl-Fall keine Entscheidung ermöglichen. Der damals für verschwindende 1,3-Kombinations-Schwelle (Alternative b) gefundene Wert $f = k_r/k_2 = 47$ ist etwa doppelt so groß wie der hier erhaltene ($f = 13 \cdot 1.85 = 24$). k_r beschreibt in 57 und 69 die Rotation um die 2,3-, in 89 bis 92 dagegen die um die 1,2-Achse; der Aktivierungsbedarf ist wegen der höheren Substitution im ersten Fall aus den in III.C.2 dargelegten Gründen sicher größer. Nur eine kräftige Steigerung von k_2 in 89 bis 92 kann den beobachteten Unterschied in f somit erklären; vermehrte Elektronendichte an C-5 und die zwischen zwei sekundären statt wie in 57 und 69 zwischen einem tertiären und einem sekundären Radikalzentrum erfolgende und deshalb sterisch begünstigte 1,5-Kombination mögen dazu herangezogen werden (vgl. IV.A.5.).

Aus der Annahme einer Nullbarriere für die 2,3-Rotation (Alternative a) ergab sich für 57 und 69 $x = k_{-1}/k_2 = 93$. Der für die Trimethylene des Schemas 9 errechnete um einen Faktor 50 kleinere Betrag ist mit der oben diskutierten Erhöhung von k_2 in Einklang. Zudem kann sich aber auch k_{-1} gegenüber 57 und 69 verringert haben. Gestiegene C-5-Elektronendichte zieht nämlich Sinken der C-3-Elektronendichte nach sich, während die VAN-DER-WAALS-Repulsion in beiden Fällen dieselbe ist; hier wie dort vereinigen sich bei der 1,3-Kombination ein sek.- und ein tert.-Radikal.

Die Diskussion für Alternative c (gleiche Barrieren für 2,3-Rotation und 1,3-Kombination, $f = x = 140$ für 57-69) kann sich derselben Argumente bedienen, wie sie oben vorgetragen wurden.

Der Vergleich mit dem 1,2,2-Triphenyl-System beschränkt sich auf $f = k_r/k_2$, da ja $x = 1.85$ übernommen wurde. Die Größe f für 83/84 ist 48mal kleiner als f für 89 bis 92.

Zwei Ursachen mögen dafür verantwortlich sein. Einerseits verläuft, wie oben ausgeführt, die 2,3-Rotation langsamer als die 1,2-Rotation. Andererseits ist k_2 im 1,2-Diphenyl-System größer als im 1,2,2-Triphenyl-System, weil sich bei vergleichbarer C-5-Elektronendichte die 1,5-Bindung im ersten Fall zwischen zwei sekundären, im zweiten Fall zwischen einem tertiären und einem sekundären Zentrum schließt.

Die Aufklärung der Thermolyse der 1,2-Diphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropane 41 und 42 erlaubt es, die nach WOODWARD und HOFFMANN orbitalsymmetrisch gestatteten Wege einer einstufigen sigmatropen Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung auszuschließen: Bei dem von der Orbitalsymmetrie-Kontrolle geforderten stereospezifischen Verlauf müßte man gemäß S. 7 von der cis-Verbindung 41 aus zum trans-1,3,4-Triphenyl-cyclopenten (85), vom trans-1,2-Diphenyl-Isomeren 42 aus hingegen zum cis-1,3,4-Triphenyl-cyclopenten (93) gelangen. Wie wir oben sahen, entsteht aber aus 41 und 42 nur 85! Das Argument, die ursprüngliche Stereochemie der Vinylcyclopropane gehe durch die cis-trans-Isomerisierung verloren und 85 werde in stereospezifischer, orbitalsymmetrie-kontrollierter Reaktion nur von 41 aus gebildet, wird durch die kinetischen Befunde entkräftet. k_C und k_D sind beide von null verschieden und fast gleich groß, was nichts anderes bedeutet, als daß beide Vinylcyclopropane 41 und 42 zur Ringerweiterung befähigt sind.

B. Thermolyse der 1,2-Diphenyl-1-(cis-styryl)-cyclopropane

1. Präparatives

Beim Erhitzen der cis-1,2-Diphenyl-Verbindung 43 ohne Lösungsmittel auf 160°C erhielt man nach Trennung durch präparative Schichtchromatographie die drei kristallinen Produkte 85, 93 und 94 im Verhältnis 36 : 37 : 27. Das analytische Dünnschicht-Chromatogramm und das ¹H-NMR-Spektrum des Roh-Thermolysates ließen keine weiteren Produkte erkennen. In ähnlich einheitlicher Reaktion und etwa denselben Mengenverhältnissen ergaben sich 85, 93 und 94 auch bei der analogen Umsetzung von trans-1,2-Diphenyl-1-(cis-styryl)-cyclopropan (44).

Die Strukturauflklärung gelang mit Hilfe der Spektren. Alle drei Verbindungen zeigten die UV-Absorption des Styrol-Chromophors. Das ¹H-NMR-Spektrum von 85 enthielt neben dem Multiplett der 15 aromatischen H bei τ 2.4-2.9 das Multiplett eines Vinyl-H; legt man die erwartete Cyclopenten-Formel 85 zugrunde, so kann man das Heraustreten des durch Doppelbindung und 3-Phenyl am stärksten abgeschirmten gesättigten Ring-

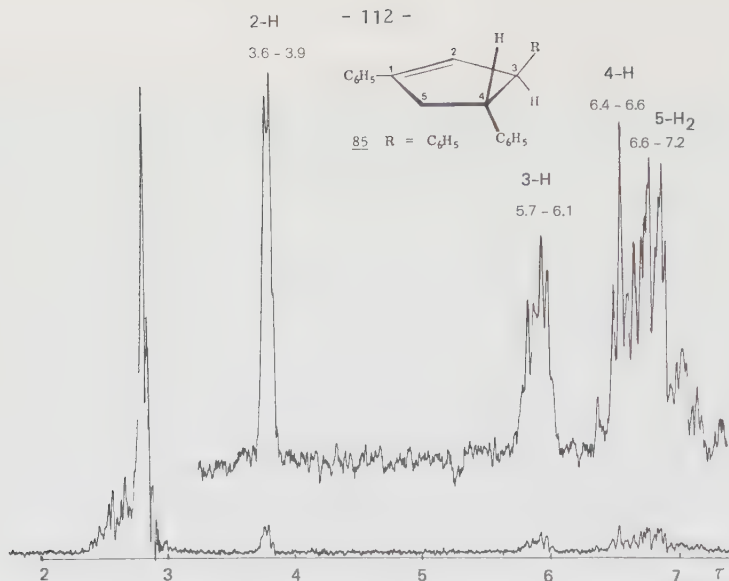


Abb. 33 ¹H-NMR-Spektrum von trans-1,3,4-Triphenyl-cyclopenten (85) in CDCl₃ bei 60 MHz mit TMS als internem Standard

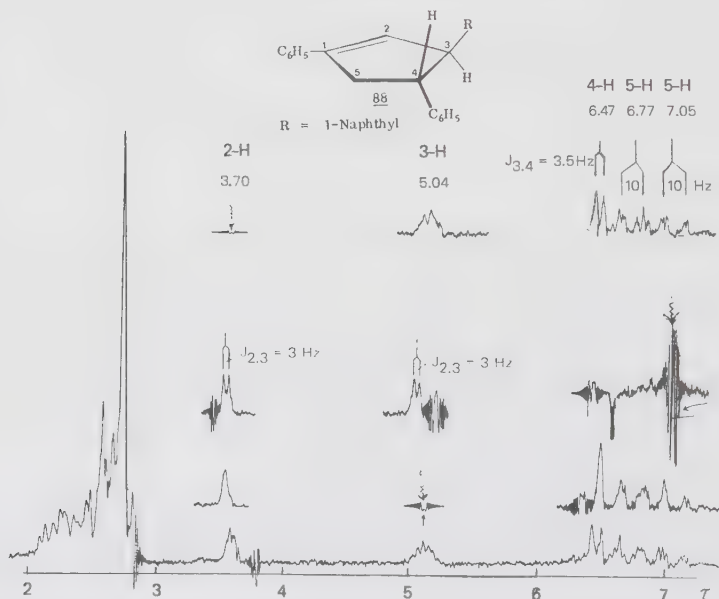


Abb. 34 ¹H-NMR-Spektrum mit Entkopplungen von trans-3-(1-Naphthyl)-1,4-diphenyl-cyclopenten (88) in CDCl₃ bei 60 MHz mit TMS als internem Standard

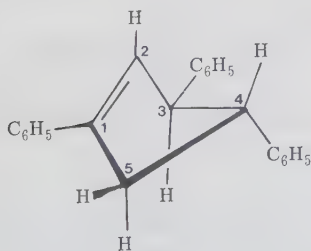
protons 3-H aus dem Multiplett der drei restlichen nach tiefem Feld erkennen. Beim Austausch des 3-Phenyl-Restes gegen 3-(1-Naphthyl) verschiebt der erhöhte Anisotropie-Effekt das Signal von 3-H in 88 um 0,7 ppm nach tieferem Feld, ohne daß sonst wesentliche Änderungen im Spektrum eintreten (Abb. 33, 34). Entkopplungsversuche gestatten die Bestimmung der Kopplungskonstanten der nichtaromatischen Protonen von 88.

Beim Einstrahlen der Resonanzfrequenz von 3-H entartet das Dublett ($J = 3,5$ Hz) von 4-H zum Singulett; daraus folgt für $J_{3,4} = 3,5$ Hz. Gleichzeitig wird das AB-System der 5-Protonen ($J = 10$ Hz) sichtbar, dessen Linien durch Allylkopplung mit 2-H verbreitert sind. Das 2-H-Multiplett geht in ein breites Singulett über. Bestrahlt man hingegen das Gebiet von 4- und 5-H, läßt sich die Kopplungsbeziehung zwischen 2- und 3-H erkennen; man erhält jeweils ein Dublett mit $J_{2,3} = 3$ Hz.

Das ^1H -NMR-Spektrum des cis-1,3,4-Triphenyl-cyclopentens (93) zeigt im Gegensatz zu 85 eine 2 : 2-Verteilung der gesättigten Protonen; zudem sind 3- und 4-H nach tieferem Feld verschoben. Beim Einstrahlen im 5-H-Gebiet erscheint ein AB-System ($J_{3,4} = 8,5$ Hz) für 3- und 4-H (Abb. 35).

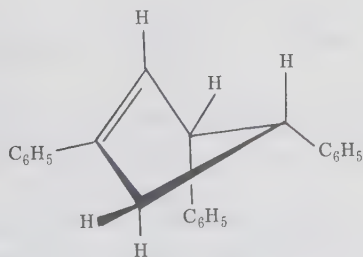
Nach der auf alicyclische Fünfringe gut anwendbaren KARPLUS-Regel (Lit. 78) besitzen cis-vic. eine größere Kopplungskonstante als trans-vic.-Ringprotonen.

Aus den $J_{3,4}$ -Werten folgt also für 85 die trans- und für 93 die cis-Stellung der Phenylreste. Eine Stütze findet diese Zuordnung in den chemischen Verschiebungen von 3- und 4-H; beim Übergang von 93 zu 85 ändern sich die Signallagen um 0,1 bzw. 0,5 ppm nach hohem Feld. Nur in 85, nicht aber in 93 stehen diese Protonen im Abschirmkegel eines cis-vic.-Phenylkerns. Beim trans-vic.-Phenyl überwiegt bekanntlich die entschirmende Komponente (Lit. 42).



85

trans-1, 3, 4-Triphenyl-cyclopenten



93

cis-1, 3, 4-Triphenyl-cyclopenten

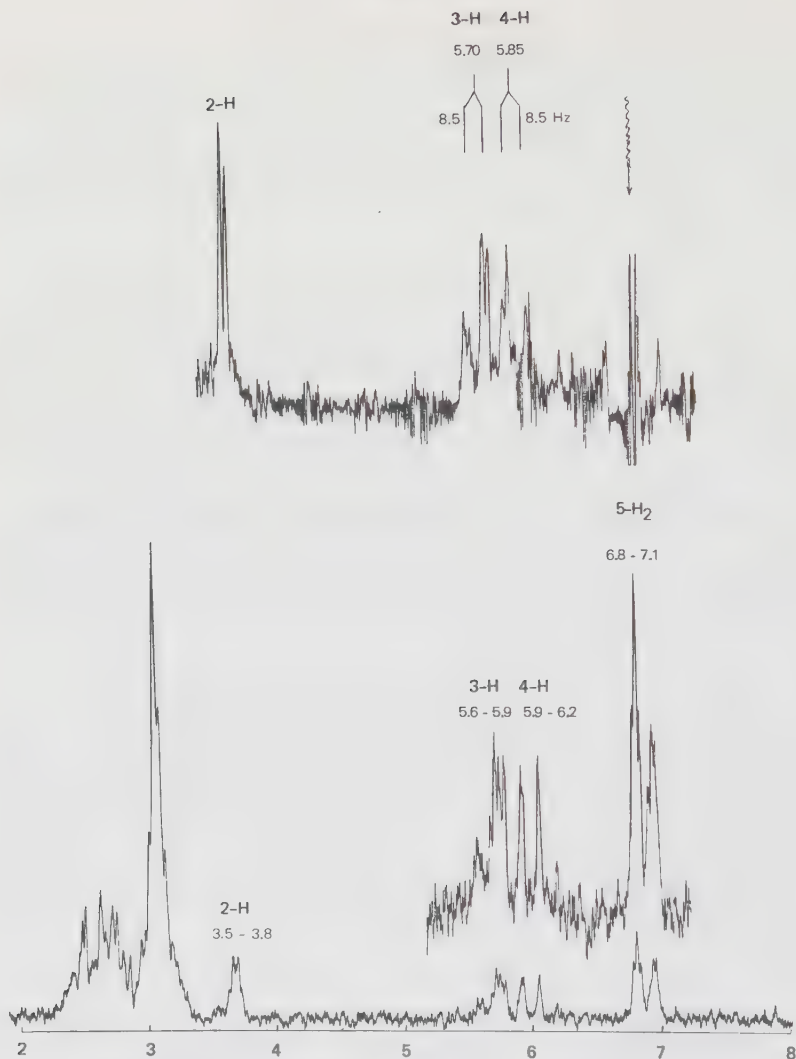


Abb. 35 ^1H -NMR-Spektrum mit Entkopplung von *cis*-1,3,4-Triphenyl-cyclopenten (93) in CDCl_3 bei 60 MHz mit TMS als internem Standard

Im Protonenresonanz-Spektrum von 24 (Abb. 36) bilden die gesättigten Protonen zwei Zweiprotonen-Multipletts; im olefinischen Bereich findet man drei Protonen, während die 13 Aromaten-H bei τ 2.6-3.2 absorbieren. Chemische Verschiebungen und Entkopplungsversuche lassen sich gut mit der Struktur eines 1-Phenyl-3-(*cis*-styryl)-indans vereinbaren.

Strahlt man im Gebiet der 2-H ein, entartet 1-H zum Singulett bei τ 5.7 und 3-H zum Doppeldublett bei τ 6.1 mit $J_{3,\alpha} = 3$ Hz und $J_{3,\beta} = 2$ Hz; Bestrahlung von 1- und 3-H läßt das 2-H₂-AB-System erscheinen ($J = 12$ Hz, τ 7.4 und 7.6). Die Signale im olefinischen Bereich können dem α -, β - und 4-H zugeordnet werden; letzteres ist ein Benzolproton, das durch den Anisotropie-Effekt des β -Phenyls nach hohem Feld (τ 3.6-3.8) verschoben wird. Bei allen Entkopplungsversuchen im nicht-aromatischen Bereich bleibt die Gestalt des 4-H-Signals unverändert. Durch Bestrahlen von 3-H ergeben α - und β -H ein AB-System bei τ 3.50 und 4.10 mit $J = 12$ Hz, woraus beim Vergleich mit den Daten der Tab. 5 die cis-Anordnung an der Doppelbindung abgeleitet werden kann.

Die Massenspektren von 85, 93 und 94 zeigen dieselben Signallagen, was auf einen ähnlichen Fragmentierungsmechanismus hinweist.

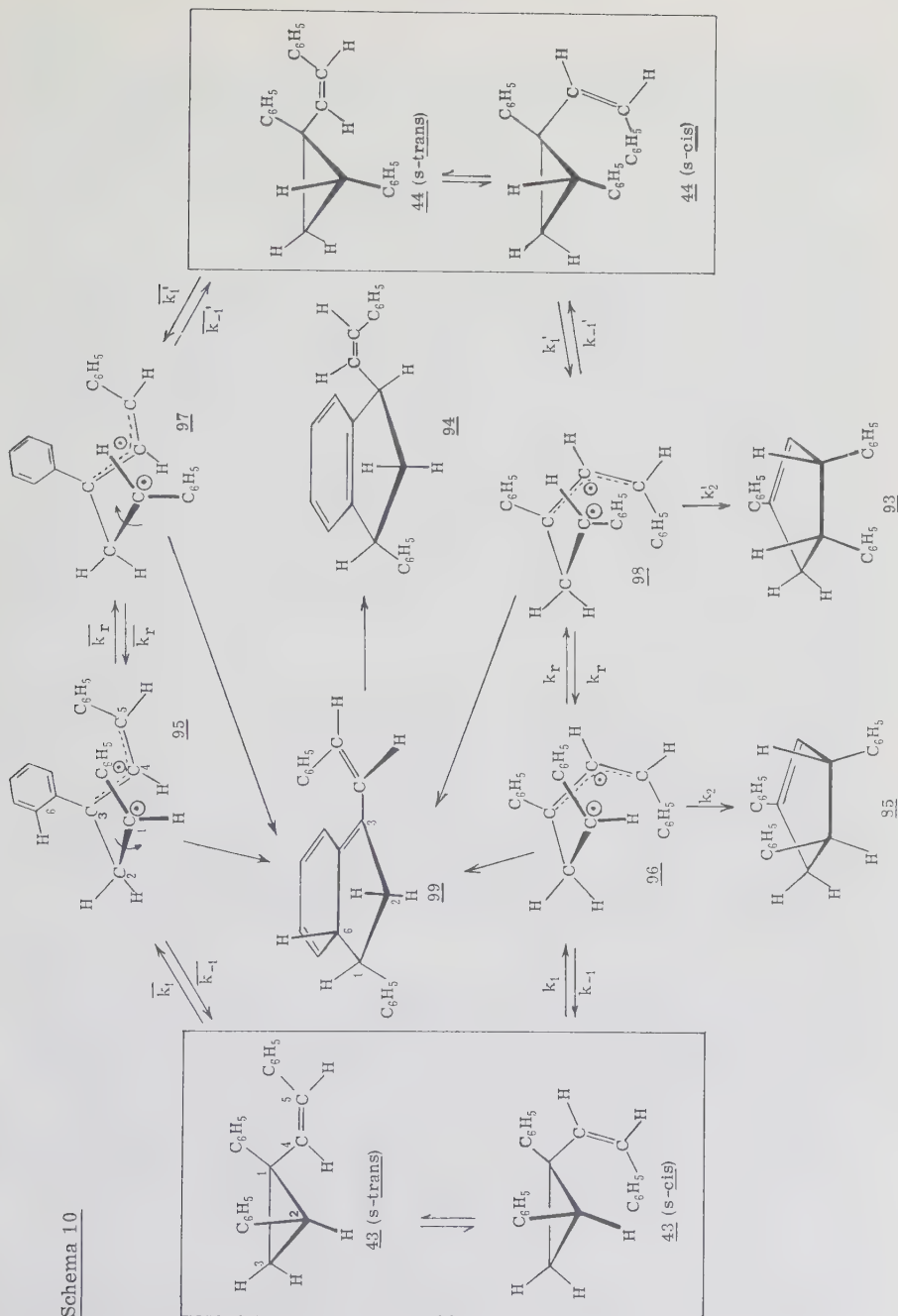
2. Reaktionsschema

Verfolgte man den zeitlichen Ablauf der Thermolyse der cis- und trans-1,2-Diphenyl-Verbindungen 43 und 44 bei 137°C mit ¹H-NMR-Spektroskopie, bot sich folgendes Bild: 43 und 44 setzen sich weitgehend ins Gleichgewicht, ehe sich 85, 93 und 94 durch irreversible Ringerweiterung bilden. Überraschenderweise findet keine cis-trans-Isomerisierung an der Vinylcyclopropan-Doppelbindung statt; man konnte während des gesamten Reaktionsverlaufs weder die Signale von cis-1,2-Diphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan (41) noch die der entsprechenden trans-1,2-Diphenyl-Verbindung 42 erkennen. Eine vollständige kinetische Analyse des Fünfkomponenten-Systems war nicht möglich. Trotzdem lassen sich zwei qualitative Aussagen machen:

- Der Geschwindigkeitsunterschied zwischen der cis-trans-Isomerisierung am Dreiring und der Ringerweiterung ist bei den cis-Styryl-Verbindungen 43 und 44 deutlich größer als bei den trans-Styryl-Isomeren 41 und 42;
- 43 und 44 scheinen einem 1 : 1-Verhältnis zuzustreben, wenn man von der Ringerweiterung abstrahiert; wie bei den trans-Styryl-Isomeren 41 und 42 weisen Phenyl- und Styryl-Rest vergleichbare Orthoeffekte auf.
- Die energetisch besonders ungünstigen Konformationen s-cis-44 und 43 haben vermutlich eine extreme Benachteiligung zur Folge, verglichen mit 41 und 42. Ob dies kinetische Konsequenzen hat, ist angesichts des Curtin-Hammett-Prinzips (Lit. 79) fraglich.

Diese Beobachtungen führen zum Schema 10, in welchem k_1 und $\overline{k_1}$ wie früher die vom Konformationsgleichgewicht s-trans $\rightleftharpoons$ s-cis ("pool") ausgehenden Bruttokonstanten

Schema 10



bedeuten. Jedes der Trimethylene 95 bis 98 trägt am Allylsystem zwei endo- und einen exo-Substituenten, was wahrscheinlich zu ähnlichen Energien für 95 bis 98 führt. Dieses Energieniveau liegt über dem der endo,exo,exo-substituierten Trimethylene 89 bis 92 der 1,2-Diphenyl-1-(trans-styryl)-Reihe; die beiden voluminösen endo-Substituenten in 95-98 verursachen eine massive VAN-DER-WAALS-Repulsion, von sterischer Mesomeriehemmung ganz abgesehen.

Die cis-trans-Isomerisierung von 43 und 44 erfolgt bei einer um ca. 30°C höheren Temperatur als die der trans-Styryl-Verbindungen 41 und 42. Es liegt nahe, dafür bei vermutlich ähnlichem Ausgangsniveau die Energieunterschiede der Trimethylen-Zwischenstufen verantwortlich zu machen; daraus läßt sich wie in III.C.4 der Schluß ziehen, die Geschwindigkeit der geometrischen Ringisomerisierung der Vinylcyclopropane werde in erster Linie durch die Ringöffnungs-Konstante k_1 bestimmt.

Zu einer vernünftigen Interpretation gelangt man mit der im folgenden begründeten Annahme, daß von den Trimethylenen 96 und 98 aus $k_T < k_{-1} < k_2$ gilt; d.i. die umgekehrte Folge, verglichen mit den Trimethylen 89-92, die aus den trans-Styryl-Verbindungen hervorgehen.

Die cis-trans-Isomerisierung von 43 und 44 vollzieht sich wohl nur über 95 und 97; infolge der endo-Stellung des Äthylradikal-Teilstücks in 96 und 98 kollidiert nämlich das im Zuge der 1,2-Rotation nach innengeführte 1-H mit dem 5-Phenylrest, während in 95 und 97 dabei nur die geringere VAN-DER-WAALS-Abstoßung zwischen 1- und 4-H auftritt. k_T und $\bar{k}_T$ dürfen also nicht gleichgesetzt werden. Die Rotationshemmung in 96 und 98 ist so stark, daß im Gegensatz zum 1,2-Diphenyl-1-(trans-styryl)-System nunmehr beide Isomeren des 1,3,4-Triphenyl-cyclopentens entstehen; das von den s-cis-Formen von 43 bzw. 44 anfließende Material reagiert weitgehend ohne Rotation über 96 bzw. 98 zu 85 bzw. 93 ab. Daß k_2' wegen der cis-Annäherung von 1- und 5-Phenyl sicher kleiner ist als k_2 , bleibt deshalb für die Produktbildung ohne Bedeutung, da die Barrieren der Rotation und der 1,3-Kombination höher sind. Die Möglichkeit, von 96 und 98 nach 43(s-cis) bzw. 44(s-cis) zurückzukehren und über die s-trans-Formen und die Trimethylene 95 und 97 trotzdem zu den entgegengesetzt konfigurierten Cyclopenten-Derivaten zu gelangen, dürfte von gegenüber k_2 und k_2' kleinen k_{-1} - bzw. k_{-1}' -Werten vereitelt werden; während im 1,2-Diphenyl-1-(trans-styryl)-System k_{-1} noch 1.85mal größer als k_2 war, ist hier die 1,3-Kombination durch das Auftreten einer VAN-DER-WAALS-Repulsion zwischen 5-Phenyl und den 2- und 3-Substituenten der Vinylcyclopropane gegenüber dem 1,5-Ringschluß benachteiligt und vermutlich erheblich

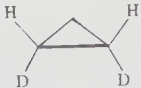
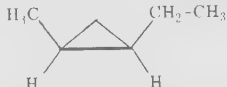
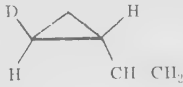
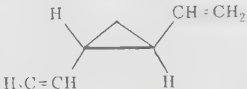
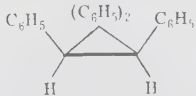
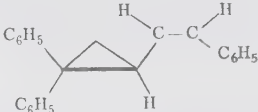
langsamer.

Der Reaktionsabschluß von 95 bis 98 zu 99, das sich durch 1,3-H-Verschiebung zu 94 stabilisiert, erscheint als Angriff des Benzylradikals an C-1 auf eine der ortho-Positionen von 3-Phenyl.

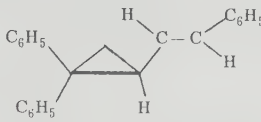
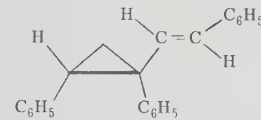
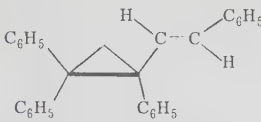
Warum versuchen die endo,endo,exo-konfigurierten Trimethylene 95 bis 98 nicht wie das im 2,2-Diphenyl-1-(cis-styryl)-Fall diskutierte 77 durch 4,5-Rotation ihre sterische Spannung zu verringern? Verglichen mit 77 sollte in 95 bis 98 die Triebkraft einer solchen Isomerisierung wegen des Vorliegens zweier endo-Substituenten größer sein. Verschiedene Gründe können für das Ausbleiben der Umlagerung ins Feld geführt werden. Die symmetrische Substitution des Allylsystems mit zwei Phenylresten macht die Elektronendichte an C-1 und C-5 vergleichbar und erhöht die Mesomerieenergie gegenüber 77. Angesichts der starken Störung der Koplanarität ist diese Erhöhung allerdings nicht sicher. Die im 2,2-Diphenyl-System mit auf geringe C-5-Elektronendichte zurückgeführte Hemmung der 1,5-Kombination würde somit weitgehend aufgehoben und zudem läßt die gesteigerte Mesomerieenergie ein Anwachsen der 4,5-Rotationsbarriere erwarten, wenn man annimmt, daß die im Zuge dieser Rotation entstehende 3,4-Doppelbindung von der Konjugation mit dem 3-Phenyl weniger profitiert als das ursprüngliche Allylradikal. Ein weiteres Argument besteht in der zu erwartenden Energieähnlichkeit von 95 bis 98; nun ist die 1,5-Kombination nicht mehr durch die Energiehöhe der Trimethylene mit endo-Angliederung des Äthylradikal-Teils von vorneherein benachteiligt, was beim 2,2-Diphenyl-1-(cis-styryl)-System vermutlich die Cyclopenten-Bildung unterband und zur Ausweichreaktion Anlaß gab. Dazu kommt, daß sich beim 1,5-Ringschluß im 2,2-Diphenylfall ein tertiäres mit einem sekundären, im 1,2-Diphenyl-Fall zwei sek.-Radikale vereinigen, was die Bildung von 85 und 93 im Vergleich zu der von 60 erleichtert.

Der ad hoc-Charakter vorstehender Überlegungen sei betont. Vielleicht sollte man dem Problem des andersartigen Verlaufs der thermischen Umlagerungen von 43 und 44 den Reiz der Ungelöstheit belassen. Auch eine Beteiligung einstufiger sigmatroper Prozesse ist nicht völlig auszuschließen; allerdings macht die sterisch so ungünstige Situation diese auch nicht attraktiv.

Tafel 1 Aktivierungsenthalpien $\Delta H^\ddagger$ in kcal/mol für cis-trans-Isomerisierung
bzw. Racemisierung substituierter Cyclopropane.

		$\Delta H^\ddagger$	$\Delta\Delta H^\ddagger$	Lit.
1.	 <u>cis-trans</u> , Gasphase	63.4	≈ 0	2
2.	 <u>cis-trans</u> , Gasphase	58.6	4.8	95
3.	 <u>cis-trans</u> , Gasphase	58.1	5.3	96
4.	 <u>cis-trans</u> , Gasphase	46.3	17.1	21a
5.	 <u>cis-trans</u> , flüss. Phase	33.1	30.3	77, 10
6.	 <u>cis-trans</u> , Gasphase	32.8	30.6	97
7.	 <u>cis-trans</u> , flüss. Phase	38.0	25.4	98
8.	 Racemisierung, Dekalin	29.7	33.7	

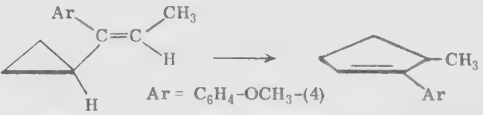
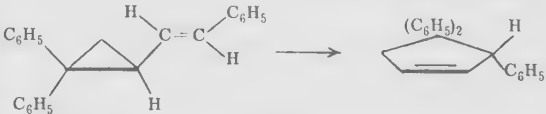
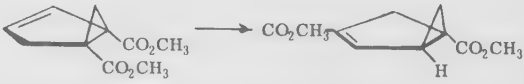
Fortsetzung Tafel 1

		$\Delta H^\ddagger$	$\Delta\Delta H^\ddagger$	Lit.
9.	 Racemisierung, Dekalin	27.5	35.9	
10.	 <u>cis-trans</u>, Dekalin	25.1	38.3	
11.	 Racemisierung, Dekalin	24.3	39.1	

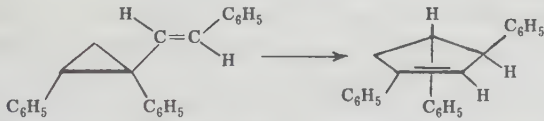
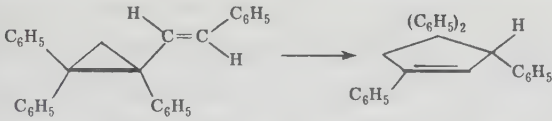
Tafel 1a Stabilisierungsenthalpien in kcal/mol für substituierte Methylradikale $H_2\dot{C}-R$
(Lit. 72f, 73).

R	ΔH
H	$\equiv 0$
Alkyl	6
CO_2R'	8
$CH-CH_2$	16
C_6H_5	19

Tafel 2 Aktivierungsenthalpien in kcal/mol der Ringerweiterung
einiger Vinylcyclopropane

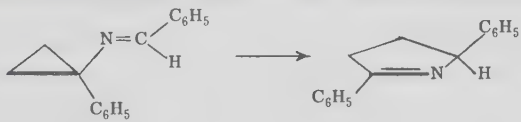
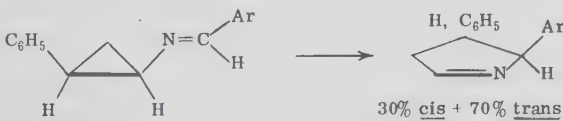
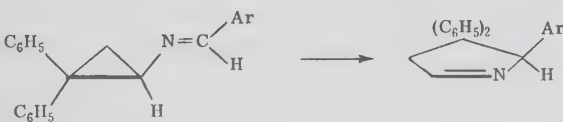
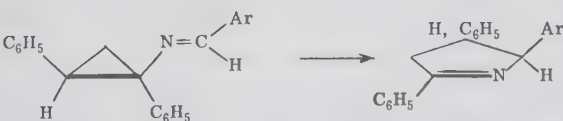
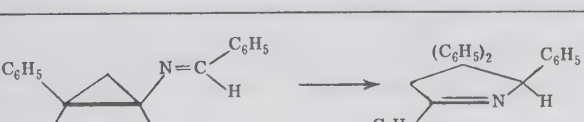
	Reaktion	Medium	$\Delta H^\ddagger$	Lit.
1.		Gasphase	48,8	25
2.		Gasphase	50,1	13
3.		Gasphase	48,6	99
4.		Gasphase	49,7	14
5.		Gasphase	49,7	17
6.		Gasphase	34,3	100
7.		Dekalin	30,9	
8.		Perchlorbutadien	26,0	101

Fortsetzung Tafel 2

	Reaktion	Medium	$\Delta H^\ddagger$	Lit.
9.		Dekalin	25.6	
10.		Dekalin	25.6	

Tafel 2a Halbwertszeiten der Ringerweiterung von N-Aryliden-cyclopropylaminen

(Lit. 28, 29)

1.		Dekalin, 190°C, 95 min
2.	 30% <u>cis</u> + 70% <u>trans</u>	Benzonitril, 139°C, 1800 min
3.		Cyclohexan, 152°C, 105 min
4.	 33% <u>cis</u> + 67% <u>trans</u>	Cyclohexan, 85°C, 113 min
5.		Cyclohexan, 50°C, 50 min

Ar = C₆H₄-OCH₃-(4)

VI. Einfluß von Substituenten am Cyclopropan-Ring auf die Geschwindigkeiten von geometrischer Isomerisierung und Ringerweiterung

In Tafel 1 werden die Aktivierungsenthalpien einiger cis-trans-Isomerisierungen bzw. Racemisierungen verglichen; das meist unterschiedliche Energieniveau von cis- und trans-Form verursacht einen unvermeidbaren Fehler. Die oben beobachtete geringe Lösungsmittelabhängigkeit ermutigt dazu, Reaktionen in Gasphase und Lösung zu vergleichen. Wie wir sahen, erwies es sich schon mehrmals als nützlich, die Geschwindigkeit der geometrischen Isomerisierung auf die Ringöffnungskonstante zurückzuführen; das bedeutet eine vereinfachende Gleichsetzung der Aktivierungsgrößen von Ringöffnung und geometrischer Isomerisierung.

Deutet man die Daten von Tafel 1 mit der Annahme von Trimethylen-Zwischenstufen, wird ein klarer Zusammenhang von $\Delta H^\ddagger$ mit der stabilisierenden Wirkung der Substituenten auf die Radikalzentren erkennbar (vgl. Tafel 1a). Das auf 1,2-Dideuterio-cyclopropan bezogene $\Delta H^\ddagger$ stimmt größenordnungsmäßig mit den aus Dissoziationsenthalpien ermittelten Radikalstabilisierungs-Enthalpien (Lit. 72f, 73) überein, wenn jedes der beiden Radikale nur einen Substituenten trägt. So findet man für Vinyl- und 1,2-Divinyl-cyclopropan $\Delta H^\ddagger$ von 17,1 bzw. 30,6 kcal/mol, verglichen mit 16 kcal/mol für die Stabilisierungs-Enthalpie des Allyls. Für 1,2-Diphenyl-cyclopropan bleibt das gefundene $\Delta H^\ddagger = 30,3$ kcal/mol um 7,7 kcal/mol hinter dem vorberechneten Wert von 2mal 19 kcal/mol zurück. Zwei Alkylreste vermindern die Aktivierungsschwelle nur um 4,8-5,3 kcal/mol gegenüber 12 kcal/mol erwartet. Angesichts dieser Diskrepanzen darf man die Vereinfachungen nicht aus den Augen verlieren:

1. Daß in den Übergangszuständen der Cyclopropan-Ringöffnung die stabilisierende Wirkung der Substituenten am Radikalzentrum noch nicht voll zur Geltung kommt, vermindert $\Delta H^\ddagger$ gegenüber der Erwartung.
2. Der Partitionskoeffizient (1,3-Kombination versus Rotation) führt verglichen mit dem von der Ringöffnungs-Konstante vorgegebenen $\Delta H^\ddagger$ zu einem erhöhten Wert.
3. Die aus den Bindungsdissoziations-Enthalpien berechneten Stabilisierungsbeträge beziehen sich auf das Methylradikal. Schon im Trimethylen selbst ist ein n-Alkyl verkörpert. Zudem sind die beiden Radikalzentren im Trimethylen vermutlich nicht voneinander unabhängig (Lit. 4, 5, 6).

Die Stabilisierungs-Enthalpien mehrerer Substituenten am gleichen Radikalzentrum verhalten sich nicht additiv, ein Phänomen, das auch aus den Bindungsdissoziations-

Enthalpien wohlbekannt ist (Lit. 73). Für zwei Phenyl- und einen Styryl-Rest (Nr. 9 und 10 in Tafel 1) findet man $\Delta H^\ddagger = 35,9$ und $38,3$ kcal/mol, verglichen mit $30,3$ kcal/mol für zwei Phenyle allein. Das Zurückbleiben der Stabilisierungsenthalpie hinter der additiv für Mehrfachsubstitution berechneten hat zwei Ursachen:

1. Die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons über den ersten Substituenten hat zur Folge, daß dem zweiten nur noch ein Teil der ursprünglichen Elektronendichte zur Verfügung steht.
2. Sterische Mesomeriehinderung am radikalischen sp^2 -Kohlenstoff schränkt die Stabilisierung ein. Einer Benzyl-Stabilisierungsenthalpie von 19 kcal/mol steht eine solche des Triphenylmethyls von $20-25$ kcal/mol (Lit. 102) gegenüber.

Das begrenzte Material für die Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung (Tafel 2) weist auf einen ähnlichen Effekt. Wie auch bei der heteroanalogen Isomerisierung von N-Aryliden-cyclopropylaminen zu 1-Pyrrolinen (Tafel 2a) verringert sich der Aktivierungsbedarf, wenn beide der zu erwartenden Trimethylen-Radikalzentren durch Substituenten stabilisiert werden. Aus Tafel 2 ersieht man, daß $\Delta H^\ddagger$ für Nr. 1 bis 5 ungefähr konstant bleibt; die Substitution in der Seitenkette ist erwartungsgemäß von untergeordneter Bedeutung. Für 6 bis 8 sinkt $\Delta H^\ddagger$ drastisch ab, um schließlich für 9 und 10 auf ein Minimum von $25,6$ kcal/mol, das $23,2$ kcal/mol unter dem Wert von Nr. 1 liegt, abzufallen. Die Ringerweiterung vollzieht sich bei Nr. 10 schon bei ca. 70°C , verglichen mit den ca. 400°C für den Grundkörper; k (100°) wird beim Übergang von Nr. 1 zu Nr. 10 um den Faktor 10^{14} erhöht. Diese enorme Reaktivitätssteigerung durch Substituenten stützt die Trimethylen-Hypothese für die Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Valenzisomerisierung; für einen einstufigen pericyclischen Prozeß würde man geringere Effekte erwarten. So überstreicht die Butadien-Cyclobuten-Umlagerung bei wechselnder Substitution, auch durch Phenyl, nur einen Temperaturbereich von ca. 150°C . Zudem sind die für einen orbitalsymmetrie-kontrollierten Verlauf der Vinylcyclopropan-Ringerweiterung zu postulierenden Übergangszustände außerordentlich ungünstig, weil zu ihrer Erreichung die Valenzwinkel stark deformiert werden müssen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden als zusätzliche Hinweise auf eine für geometrische Isomerisierung und Ringerweiterung gemeinsame Trimethylen-Zwischenstufe erhalten:

- a. Beide Reaktionen werden durch die Variation von Lösungsmitteln und Substituenten an der β -Position der Doppelbindung gleich wenig beeinflusst.

- b. 2,2-Diphenyl-1-(cis-styryl)-cyclopropan (6) weicht der Ringerweiterung durch cis-trans-Isomerisierung an der Doppelbindung aus; die relativ niedrige Aktivierungsenergie dieses Prozesses läßt sich wohl nur mit einer Trimethylen-Spezies erklären.
- c. Bei der Ringerweiterung der cis- und trans-1,2-Diphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropane 41 und 42 wird die für einen Synchronprozeß von WOODWARD und HOFFMANN geforderte Stereospezifität nicht gewahrt, obwohl beiden Prozessen annähernd gleiche k -Werte zukommen.
- d. Die Verhältnisse der RG-Konstanten für Rotation, 1,3- und 1,5-Kombination in den postulierten Trimethylenen stehen in vernünftigem Zusammenhang mit deren Substitution.

Inwiefern allerdings durch die Einführung von drei bzw. vier Phenylresten die Natur der diskutierten Prozesse verändert wird, steht dahin. Man gerät in eine Zwangssituation: einerseits soll die Stereochemie der Reaktion untersucht und ihr Ablauf in einem für kinetische Messungen gut zugänglichen Temperaturbereich ermöglicht werden. Andererseits ist man nicht sicher, ob nicht durch die zu diesem Zweck verwendeten Phenylsubstituenten die Bildung eines im Vinyl-cyclopropan-Fall sonst vielleicht gar nicht auftretenden Trimethylen-Diradikals energetisch erst erreichbar wird.

VII. Ist ein Trimethylen-Diradikal als Zwischenstufe zur Deutung von geometrischer Isomerisierung und Ringerweiterung von Vinylcyclopropanen erforderlich?

Nach SALEMS ab initio-Rechnungen (Lit. 6), von denen schon wiederholt die Rede war, verläuft die geometrische Isomerisierung von Cyclopropanen über eine relativ flache Energiehyperfläche, auf der sich drei energetisch ausgezeichnete Trimethylen-Konformere in flachen Mulden befinden: Die "face-to-face" (FF)-, "edge-to-edge" (EE)- und die "edge-to-face" (EF)-Form, deren Energien um 48.4, 50.0 und 52.6 kcal/mol über dem Cyclopropan-Niveau liegen.

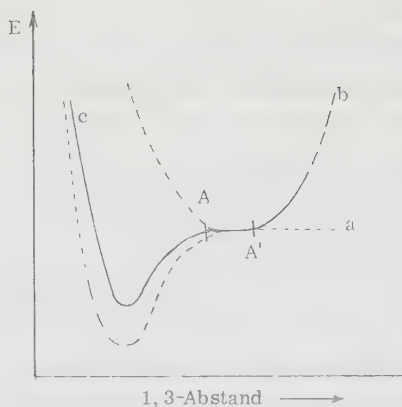
Bei der cis-trans-Isomerisierung geht also das Molekül unter Aufnahme von 48.4 kcal/mol in das FF-Trimethylen über; wird dann eine der Methylengruppen um 180° gedreht, muß ein Sattel von 4.2 kcal/mol in der Nähe der EF-Form überquert werden. Die bindende 1,3-Wechselwirkung in der FF-Konformation geht wegen der orthogonalen Stellung der radikalischen Orbitale in der EF-Anordnung verloren. Wenn man konformative Effekte im Trimethylen-Grundtyp vernachlässigt, kann man für das FF-Trimethylen eine σ -Restbindung von 4.2 kcal/mol ansetzen. Die EF-Konformation ist mit dem Über-

gangszustand der cis-trans-Isomerisierung des Cyclopropans gleichzusetzen; da dieser aber nach den kinetischen Versuchen von Lit. 2 64.2 kcal/mol über dem Cyclopropan liegt (wenn man die Druckabhängigkeit der Aktivierungsparameter vernachlässigt), bleibt eine von SALEM nicht erklärte Differenz von $64.2 - 52.6 = 11.6$ kcal/mol!

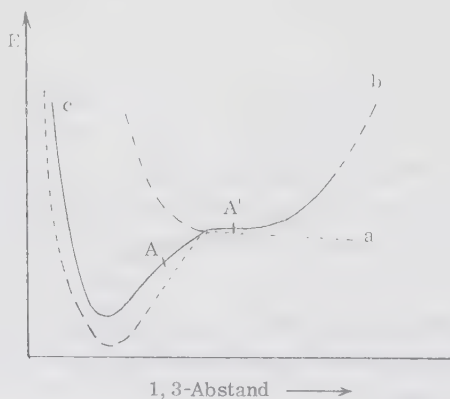
Zur Enantiomerisierung eines optisch aktiven Cyclopropan-Derivates müssen beide Methylengruppierungen um 180° rotieren. Dies kann durch zwei aufeinanderfolgende Einzelrotationen der oben beschriebenen Art geschehen; daneben besteht aber noch die Möglichkeit einer Doppelrotation um beide σ -Bindungen. Beide Drehungen erfolgen zwar gleichzeitig, sind aber nicht in einer con- oder disrotatorischen Bewegung synchronisiert. Dabei wird die EE-Form durchlaufen, was einen energetischen Vorteil bedeutet: an die Stelle zweier hintereinanderliegender 4.2-kcal/mol-Schwellen tritt eine einzige mit 3.3 kcal/mol (Lit. 6e). Die EE-Anordnung profitiert offensichtlich von einer in der EF-Form nicht möglichen π -Wechselwirkung von ca. 2 kcal/mol. Nach Abschluß der für cis-trans-Isomerisierung und Enantiomerisierung nötigen Rotationen ist jeweils wieder die FF-Form, nun aber natürlich mit anderer Anordnung der Substituenten, erreicht. Die abschließende 1,3-Kombination der Radikalzentren zum Cyclopropan soll ohne Aktivierungsschwelle erfolgen. Es wird damit fraglich, ob man das Trimethylen noch als Zwischenstufe (als Delle im Energieprofil definiert) bezeichnen darf. Dieses neue Bild des Trimethylens steht im Gegensatz zu den früheren Betrachtungen (Lit. 4, 5).

DOERING und SACHDEV ziehen aus diesen Resultaten in einer jüngst erschienenen Publikation (Lit. 103) eine chemische Nutzenanwendung. Die bei der Homolyse einer Cyclopropan-CC-Bindung auftretenden energetischen Veränderungen werden durch die Überlagerung zweier Potentialkurven beschrieben: die eine (a) gehört zur Valenzschwingung der sich lösenden Bindung; die andere (b) zur CCC-Beugungsschwingung des entstehenden Trimethylens. Für den aus der Überlagerung resultierenden Kurvenzug c ergeben sich folgende drei Möglichkeiten.

1. c weist ein quasi-horizontales Stück AA' auf. DOERING nimmt bei diesem von ihm bevorzugten Bild an, daß im Trimethylen keine kovalente 1,3-Wechselwirkung der ungesättigten Zentren verbleibt.

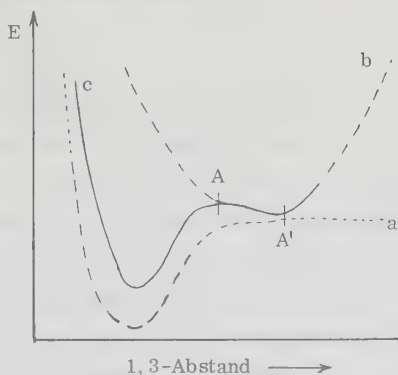


2. Die Potentialkurve der Streckschwingung (a) verläuft im Bereich AA' steiler als die der Beugeschwingung (b). c steigt zwischen A und A' allmählich an. Schreibt man dem Trimethylen noch einen Restbetrag an 1,3-Bindung zu, dann würde deren Schwächung bei weiterer Vergrößerung des 1,3-Abstandes das kontinuierliche Ansteigen der potentiellen Energie im Abschnitt AA' verstärken.



3. Es ist auch denkbar, daß das Profil der Beugeschwingung im Bereich AA' steiler verläuft als a; für die 1,3-Kombination ergibt sich nunmehr ein Aktivierungsberg. Man kann diesen Sachverhalt auch so ausdrücken: Bei der 1,3-Kombination des Trimethylens muß man in der ersten Reaktionsphase für den Aufbau der Spannungsenergie des drei-

gliedrigen Ringes mehr Energie aufwenden, als durch Verkürzung des 1,3-Abstandes an Bindungsenergie gewonnen wird.



Die Potentialkurve c beschreibt in den Fällen 1 bis 3 kein Reaktionsereignis, das mit bisher bekannten Methoden beobachtbar wäre; die Moleküle werden in ständigem Wechselspiel auf das Trimethylen-Niveau gehoben und rollen wieder in die Cyclopropan-Mulde zurück. Die Darstellung von cis-trans-Isomerisierung, Enantiomerisierung und Ringerweiterung erfordert in den Fällen 1 und 2 das "Aufsetzen" der entsprechenden Potentialkurven auf die Trimethylen-"Plattform" AA'; das Molekül gleitet dann kontinuierlich ohne Durchlaufen einer Zwischenstufe, also ohne innezuhalten, vom Ausgangszustand in das Reaktionsprodukt über. Nach DOERING kennzeichnet der Abschnitt AA' ein "continuous diradical". Anders hingegen im Fall 3. Hier dient die Mulde als Ruhepunkt, von dem aus die erwähnten Prozesse als Konkurrenzreaktionen verlaufen.

Fordern DOERINGs Befunde wirklich die Annahme eines "continuous diradical" nach Art von Fall 1? Vorausgeschickt sei, daß die für die Racemisierung und cis-trans-Isomerisierung von 1-Cyan-2-isopropenyl-cyclopropan gewonnenen kinetischen Daten in mancher Hinsicht als experimentell unsicher und unbefriedigend erscheinen. Die kinetische Untersuchung beider mit sehr ähnlichen Geschwindigkeiten ablaufenden Reaktionen bedient sich der Methode der Anfangssteigung bei nur geringen Umsätzen (12 bzw. 13 %), was zur Verfälschung der RG-Konstanten führen kann. Der Drehwert der cis-Verbindung ist zu klein für eine unmittelbare Bestimmung ihrer Racemisierungskonstante. Diese kann erst nach basen-katalysierter Epimerisierung zum trans-Isomeren für jeden Meßpunkt erhalten werden. Die zu ca. 10% als Nebenreaktion ab-

laufende Ringerweiterung zum 1-Methyl-4-cyan-cyclopenten wird ebenso vernachlässigt wie die zweistufige über das Diastereomere ablaufende Enantiomerisierung. Trotz dieser Mängel werden die Zahlenwerte von optischer Reinheit und Geschwindigkeitskonstanten auf 4 Stellen genau angegeben.

Akzeptiert man trotz dieser Vorbehalte die Resultate, so kann als bewiesen gelten, daß die Enantiomerisierung zumindest der trans-Verbindung vornehmlich den Weg über die Doppelrotation beschreitet. Bei den von CRAM (Lit. 7) bzw. BERGMAN (Lit. 9) bearbeiteten Modellen trat dieses Phänomen nicht auf. Das Vorliegen von Einfach- und Doppelrotation nebeneinander hat mit der Frage einer 1,3-Ringschluß-Barriere nichts zu tun. DOERING betont, daß er das Konzept des "continuous diradical" bevorzugt, obwohl konkurrierende Einfach- und Doppelrotation von einer Trimethylen-Zwischenstufe aus zu einem kinetisch nicht unterscheidbaren Bild führen. Ist das "continuous diradical" wahrscheinlich und darf man dieses Konzept auch auf das ringoffene Vinylcyclopropan, das über ein Allylsystem verfügt, übertragen?

Aus einer gaskinetischen Studie schließt THROSSELL (Lit. 104), daß sich die Kombination von Allyl- und Methylradikal "normal" vollzieht, d.h. wie die zweier Alkylradikale, die nach weitverbreiteter Ansicht keine Aktivierungsschwelle besitzt. An diesem Postulat wurde in den letzten Jahren erheblich gerüttelt. Nach McMILLEN, GOLDEN und BENSON (Lit. 105) soll die Kombination zweier tert.-Butylradikale einer Aktivierungsenergie zwischen 4.7 und 8.4 kcal/mol, die von tert.-Butyl und Methyl einer solchen von > 2.5 kcal/mol bedürfen. Auch RABINOVITCH (Lit. 106) und GIBIAN und CORLEY (Lit. 107) betonen neuerdings die Existenz echter Energiebarrieren für die Kombination und Disproportionierung von Alkylradikalen. Schon länger bekannt ist eine Aktivierungsbarriere für die Dimerisierung des Triphenylmethyls. ZIEGLER et al. (Lit. 108) haben die Aktivierungsenergie und Dissoziationswärme der Dimeren - man weiß heute, daß es sich dabei nicht um das Hexaphenyläthan handelt (Lit. 109) - bestimmt; aus der Differenz ergab sich $E_a = 6-8$ kcal/mol für die Assoziation des Triphenylmethyl-Radikals. 1958 ermittelte eine russische Arbeitsgruppe aus der zeitlichen Veränderung des ESR-Spektrums des Triphenylmethyls dessen Dimerisationsschwelle zu 7 kcal/mol (Lit. 110). Zudem werden in neuerer Zeit für eine Reihe von Diradikalen endliche Kombinationsbarrieren postuliert (Lit. 111). Demgegenüber soll aber nach unveröffentlichten ESR- und CIDNP-Untersuchungen von CLOSS die Vereinigung von Benzhydryl- und verwandten Radikalen diffusionskontrolliert ablaufen. BENSON leitet aus thermochemischen Betrachtungen eine Ringschluß-Barriere von 9.3 kcal/mol für das Tri-

methylen ab (Lit. 4). Er bestimmt aus Gruppeninkrementen die Molare Bildungsenthalpie des Trimethylens ohne Berücksichtigung einer 1,3-Bindung, errechnet daraus dessen Energieniveau relativ zum Cyclopropan und vergleicht diesen Energiebetrag (54.9 kcal/mol) mit der Aktivierungsenergie der cis-trans-Isomerisierung von Dideuterio-cyclopropan (64.2 kcal/mol; Lit. 2).

Vernachlässigt man den Energiebedarf der Rotation, ist die Differenz (9.3 kcal/mol) mit der 1,3-Ringschlußbarriere gleichzusetzen. Eine große Unsicherheit bei dieser Rechnung liegt in der erheblichen Druckabhängigkeit der gemessenen Aktivierungsenergie. Nützt man den in Lit. 2 gegebenen Spielraum (59.5-65.1 kcal/mol) aus, sinkt die Kombinationsschwelle praktisch auf Null. Auch FREEMAN (Lit. 112) bezeichnet den Wert von 9.3 kcal/mol als zu hoch; allerdings scheinen seine Argumente wenig überzeugend.

Der gegenwärtige Kenntnisstand gestattet es somit nicht, die Frage nach der Aktivierungsenergie der 1,3-Kombination im Trimethylen abschließend zu beantworten und damit eine Entscheidung zwischen den oben angebotenen Alternativen 1 bis 3 zu treffen.

Unklar bleibt, warum DOERING im Gegensatz zu allen theoretischen Arbeiten (Lit. 4, 5, 6) eine 1,3-Restbindung im Trimethylen leugnet. Aus dessen Geometrie (CC-Bindungsabstand $1.51 \text{ \AA}$, CCC-Winkel 109°) errechnet man für den Abstand beider Termini $2.5 \text{ \AA}$. Nach Lit. 113 sinkt das σ -Überlappungsintegral lediglich von 0.33 auf 0.125 (d.h. auf 38%), wenn man den Atomabstand von $1.54 \text{ \AA}$ auf $2.5 \text{ \AA}$ erhöht. Diese Werte gelten allerdings für die kolineare Anordnung zweier p-Orbitale, sind also für den im Cyclopropan und Trimethylen vorliegenden Fall einer "Bananenbindung" nicht ohne weiteres anwendbar. Doch dürfte es keinem Zweifel unterliegen, daß ein endlicher Betrag an Restbindung erhalten bleibt. Das Überlappungsintegral ist nämlich zur Bindungsenergie zwar nicht unbedingt proportional, wächst aber monoton mit ihr an. In ähnlicher Weise erhält BENSON (Lit. 4) eine Restbindungsenergie von 8-10 kcal/mol.

Was ergibt sich beim Vergleich der DOERINGschen Argumentation mit den in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Resultaten? Drei Punkte sind dabei von Bedeutung.

a. Doppelrotationen im Verlauf der Racemisierung von 2,2-Diphenyl- bzw. 1,2,2-Triphenyl-styryl-cyclopropanen sind zwar prinzipiell möglich, aber im Rahmen der durchgeführten Experimente naturgemäß nicht nachweisbar. Erst die Racemisierung der optisch aktiven 1,2-Diphenyl-styryl-cyclopropane könnte Hinweise in dieser Richtung liefern. Ob die Doppelrotation auch hier vor der Einzelrotation energetisch bevorzugt

ist, muß angesichts der hohen Substitution der Radikalzentren in Frage gestellt werden. Im Falle der Trimethylene aus 1,2-disubstituierten Cyclopropanen ist stets eine EE-Form möglich, bei der sich "innen" zwei H-Atome befinden. Bei meinen trisubstituierten Modellen stehen sich im Zuge der Doppelrotation zwangsläufig zumindest immer ein H und ein sperriger Rest (Phenyl oder Allyl) auf der Innenseite der EE-Form gegenüber. Dazu kommt, daß bei einer Doppelrotation ein beträchtlich höheres Trägheitsmoment zu überwinden ist als bei der Drehung um nur eine σ -Bindung; dies mag für das unsubstituierte Trimethylen unwichtig sein, läßt sich aber bei hoher Substitution nicht mehr vernachlässigen.

b. Bei CIDNP-Experimenten* an der Verbindung 55 wurden keine Emissionssignale beobachtet. Dies läßt auf eine 1,3-Restbindung schließen, die zur Verhinderung der Singulett-Triplett-Oszillation im Magnetfeld ausreicht.

c. Auf S. 107 wurde für die Trimethylene des 1,2-Diphenyl-systems für das Verhältnis k_t/k_{-1} , also für den Quotienten der RG-Konstanten von 1,2-Rotation und 1,3-Ringschluß, ein Wert von 13 errechnet, was einem $\Delta G^\ddagger$ von 1,9 kcal/mol entspricht. Wie groß ist die Rotationsbarriere? Angesichts der Befunde an Monoradikalen (Lit. 63) muß man auch für die Rotationen in Trimethylenen, die sich vom Vinylcyclopropan ableiten, eine konformative Barriere annehmen. Hinzu tritt die Lösung der 1,3-Restbindung, über deren Existenz sich die theoretischen Abhandlungen einig sind (Lit. 4, 5, 6). Versuchsweise sei der 1,2-Rotation in den Trimethylenen 90 und 92 (Schema 9) eine Schwelle von 3 kcal/mol zugeschrieben. Der oben diskutierte Wert der restlichen σ -Bindungsenergie des Trimethylens selbst von 4,2 kcal/mol (Lit. 6) dürfte infolge der Allyl-Delokalisierung in 90 und 92 auf ca. 2 kcal/mol vermindert sein. Akzeptiert man eine zusätzliche konformative Barriere von 1 kcal/mol, müssen zur 1,3-Kombination $3 + 1,9 = \text{ca. } 5$ kcal/mol aufgebracht werden. Man könnte angesichts der Vereinfachungen, die bei der "steady-state"-Behandlung des Schemas 9 gemacht wurden, an der Zuverlässigkeit des Resultats zweifeln. Wir glauben jedoch, daß diese Vereinfachungen vertretbar sind.

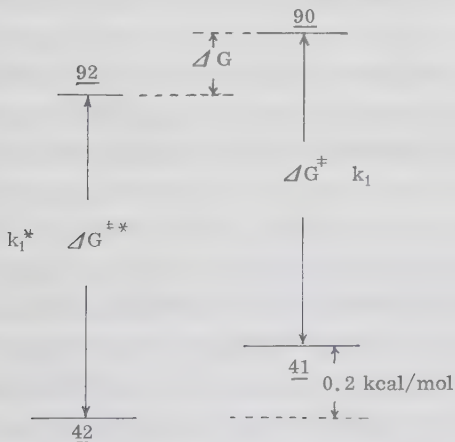
Der Verhältniswert von 13 resultiert aus der Betrachtung der über die endo-exo-Trimethylene 90 und 92 verlaufenden Ringerweiterungen, also aus der Bildung des trans-1,3,4-Triphenylcyclopentens (85) aus cis- und trans-1,2-Diphenyl-1-(trans-styryl)-

* Bei 120°C in d_6 -DMSO. Wir danken Prof. G.L.CLOSS, University of Chicago, für die Ausführung dieses Experimentes im Mai 1974.

cyclopropan (41 und 42). Die entscheidende energetische Gleichsetzung von 90 und 92 erscheint vernünftig; beide Trimethylene unterscheiden sich nämlich nur in der Stellung des 1-Phenyls. Schlägt die cis/trans-Anordnung dieses Restes schon in den Cyclopropanderivaten 41 und 42 nur mit einer Energiedifferenz von ca. 0.2 kcal/mol zu Buch, muß diese für 90/92 nach Aufweitung des CCC-Winkels von 60^0 auf ca. 109^0 noch geringer sein. Dies läßt sich auch durch folgende rechnerische Überlegung untermauern. Auf S. 107 wurde für k_r/k_{-1} folgender Ausdruck abgeleitet:

$$k_r/k_{-1} = \frac{A}{K_{tc} - A} = \frac{1.17}{1.26 - 1.17}$$

K_{tc} wurde mit k_1/k_1^* gleichgesetzt, was aus der angenommenen Energiegleichheit von 90 und 92 folgt. Nimmt man versuchsweise einen Energieunterschied ΔG zwischen 90 und 92 an, so muß K_{tc} durch einen Wert $K = k_1/k_1^*$ ersetzt werden. Da 90 aus dem cis-Isomeren 41, 92 aus der trans-Verbindung 42 hervorgeht, wäre für 90 wenn überhaupt ein höheres Energieniveau als für 92 plausibel.



$$\Delta G^{*\ddagger} + \Delta G = 0.2 + \Delta G^\ddagger$$

$$\Delta G^{*\ddagger} - \Delta G^\ddagger = 0.2 - \Delta G$$

$$-RT \ln \frac{k_1^*}{k_1} = 0.2 - \Delta G$$

$$RT \ln K = -\Delta G + 0.2$$

$$\Delta G = 0.2 - RT \ln K$$

K ist entweder gleich K_{tc} (für $\Delta G = 0$) oder kleiner. Soll k_r/k_{-1} nicht sinnlose, weil negative Werte annehmen, muß K aber größer als A (1.17) bleiben. Der größtmögliche Wert von ΔG ergibt sich also für $K = A$ zu

$$\Delta G = 0.2 - RT \ln A \approx 0.1 \text{ kcal/mol};$$

der kleinstmögliche ist $\Delta G = 0$. Aus der annähernden Energiegleichheit von 90 und 92

folgt auch $k_r = k_r^*$, da bei beiden Rotationen derselbe Übergangszustand durchlaufen wird. Der obenstehende Ausdruck für die Berechnung von k_r/k_{-1} enthält im Nenner die Differenz zweier nur sehr wenig voneinander verschiedenen Zahlen. Das Resultat $k_r/k_{-1} = 13$ kann daher mit erheblichen Fehlern belastet sein. Mit Sicherheit gilt aber $k_r > k_{-1}$. Schon für $k_r = k_{-1}$ müßte $K_{tc} = 2A$ sein, was weit außerhalb der Versuchsfehler liegt. Die Aktivierungsenergie der 1,3-Kombination übertrifft also auf jeden Fall die der 1,2-Rotation.

Ein letzter Einwand gegen Schema 9 besteht in der Annahme eines unmittelbaren Übergangs von 90 nach 85. Dazu müßten 1,2-Rotation und 1,5-Kombination gleichzeitig erfolgen. Kann dieser Prozeß mit der Stufenfolge 90-92-85 energetisch konkurrieren? Auf dem direkten Weg von 90 nach 85 würde die 1,3-Wechselwirkung im Trimethylen aufgehoben; zudem ist eine geringe, die Mesomerie schwächende Verdrillung des Allylsystems nötig, um eine zur 1,5-Kombination geeignete Konformation herzustellen. Wegen der nahezu orthogonalen Stellung des p_z -Orbitals an C-1 und des Allyl-MOs könnte der Übergangszustand nicht von einer 1,5-Bindungsbeziehung profitieren. Die Einzelschritte 90 $\rightarrow$ 92 und 92 $\rightarrow$ 85 erscheinen demgegenüber von geringerem Aktivierungsbedarf. Bei der Rotation 90 $\rightarrow$ 92 wird nur die 1,3-Restkovalenz aufgegeben, und der Übergang 92 $\rightarrow$ 85 erfordert zwar auch den Verlust der 1,3-Wechselwirkung und die Verdrillung des Allylsystems, wird aber durch die schon im Anfangsstadium mögliche 1,5-Beziehung energetisch begünstigt. Aus diesem Grund wird der unmittelbare Übergang von 90 nach 85 kaum zum Zuge kommen. Schema 9 und die daraus gezogenen Schlußfolgerungen sind also stichhaltig.

Zumindest die Verhältnisse beim 1,2-Diphenyl-System fordern somit die Annahme einer Trimethylen-Diradikal-Zwischenstufe; ein "continuous diradical" wird den experimentellen Befunden nicht gerecht. Für die 2,2-Diphenyl- und 1,2,2-Triphenyl-1-styryl-cyclopropane ist eine solch eindeutige Aussage nicht möglich; doch erscheint es angesichts der recht ähnlichen Substitution nicht gerechtfertigt, den dort postulierten Trimethylenen völlig andere Eigenschaften zuzuschreiben.

Wie kommt es zu der bei allen Systemen nachgewiesenen Aktivierungsschwelle der 1,5-Kombination im Zuge der Ringerweiterung? Die Spannung des Cyclopentens beträgt nur 7 kcal/mol (Lit. 114) gegenüber 28 kcal/mol beim Cyclopropan. Die Barriere des 1,5-Ringschlusses kann also nicht dadurch entstehen, daß in der Anfangsphase mehr Spannungsenergie aufgebracht werden muß als an σ -Bindungsenergie gewonnen wird.

Die Modellbetrachtung legt nahe, daß eine leichte Verdrillung des Allylsystems nötig ist, bevor die 1,5-Orbital-Wechselwirkung zu nennenswertem Energiegewinn führen kann. Es ist daher zu vermuten, daß dieser Verlust an Allyl-Mesomerieenergie den größten Teil der besagten Barriere ausmacht.

Ein weiterer Gedankengang bezieht sich darauf, daß die aus Verhältnissen von Geschwindigkeitskonstanten gewonnenen $\Delta G^\ddagger$ -Werte Enthalpie- und Entropie-Anteile enthalten. Naturgemäß können quantenchemische Berechnungen nur Molekül-Energien liefern, die lediglich zur Inneren Energie in einfachem Zusammenhang stehen. Die Entropie-Effekte, in ihrer Größenordnung nicht ohne weiteres durchschaubar, beeinflussen die kinetischen Daten, erscheinen aber nicht in den quantenchemischen Ausdrücken. Es ist denkbar, daß eine negative Aktivierungsentropie selbst beim Fehlen einer Enthalpie-Barriere zum Auftreten einer mit Konkurrenzphänomenen nachweisbaren Zwischenstufe führt. Es ist eine Frage der Definition, ob man den Begriff der Zwischenstufe auf Molekül-Energien oder auf die chemische Kinetik gründen soll. Die experimentellen Vorstöße, die bislang zur Lösung des Trimethylen-Problems unternommen wurden, waren allerdings ausschließlich kinetischer Natur.

Ein letzter Hinweis ist von großer Bedeutung. Die quantenchemischen Berechnungen bezogen sich auf den Grundtyp, das Trimethylen selbst. Mit Ausnahme der schönen Versuche am cis- und trans-1,2-Dideuterio-cyclopropan (Lit. 2) enthalten alle für die kinetischen Fragestellungen verwendeten Modelle Substituenten, die elektronisch und durch ihre Raumerfüllung Moleküleigenschaften und kinetisches Geschehen beeinflussen. In besonders hohem Maße gilt dies für die von mir benutzten phenyl-allyl-substituierten Verbindungen. Daß Erkenntnisse, die an substituierten Verbindungen erhalten wurden, nicht ohne weiteres auf den Grundkörper übertragbar sind und umgekehrt, mag trivial klingen, berührt aber eine stets aktuelle Problematik der mechanistischen Chemie.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Die Valenzisomerisierung Vinylcyclopropan-Cyclopenten wurde im Münchner Arbeitskreis bisher an den N-Aryliden-Derivaten des racemischen und optisch aktiven 2,2-Diphenyl-cyclopropylamins, des cis- und trans-1,2-Diphenyl-cyclopropylamins sowie des rac. 1,2,2-Triphenyl-cyclopropylamins untersucht. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die CH-analogen Modellverbindungen synthetisiert; zudem gelang die Einführung von Chiralität auch beim 1,2,2-Triphenyl-cyclopropan-System.
2. Die Thermolysen dieser Systeme liefern folgende Produkte: die 2,2-Diphenyl-1-(trans- und cis-2-aryl-vinyl)-cyclopropane gehen bei 200°C in die entsprechenden 3-Aryl-4,4-diphenyl-cyclopentene über; die cis- und trans-1,2-Diphenyl-1-(trans-2-aryl-vinyl)-cyclopropane ergeben bei 160°C 1-Phenyl-3r-aryl-4t-phenyl-cyclopentene; cis- und trans-1,2-Diphenyl-1-(cis-styryl)-cyclopropan isomerisiert bei 160°C zu einem etwa äquimolaren Gemisch aus 1,3r,4c- und 1,3r,4t-Triphenyl-cyclopenten sowie 1-Phenyl-3-(cis-styryl)-indan; aus 1,2,2-Triphenyl-1-(trans- und cis-styryl)-cyclopropan erhält man bei 120-130°C schließlich 1,3,4,4-Tetraphenyl-cyclopenten. Die Konstitution von Vinylcyclopropanen und Cyclopenten-Derivaten wurde durch Analyse und Spektren (IR, UV, NMR mit Entkopplung, Massenspektren) gesichert.
3. Bei den 2,2-Diphenyl-1-(trans-2-aryl-vinyl)-cyclopropanen verläuft die Racemisierung (k_{inv}) schneller als die Ringerweiterung (k_{isom}) zu den Cyclopenten-Derivaten. Für 2,2-Diphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan beträgt das Verhältnis der RG-Konstanten bei 100°C $k_{inv}/k_{isom} = 93$. Für diese Verbindung wurden aus der Temperaturabhängigkeit der RG-Konstanten erster Ordnung die Aktivierungsparameter beider Reaktionen ermittelt.
- Die Geschwindigkeitskonstanten von Racemisierung und Ringerweiterung zeigen eine nur geringe Substituentenabhängigkeit. Die Logarithmen der RG-Konstanten der Racemisierung und Ringerweiterung des 2,2-Diphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan in verschiedenen Lösungsmitteln stehen miteinander in linearer Beziehung, was als Hinweis für eine gemeinsame Zwischenstufe in beiden Reaktionen gedeutet wird; allerdings sind die Lösungsmittel-Effekte außerordentlich gering.
4. Bei den 2,2-Diphenyl-1-(cis-2-aryl-vinyl)-cyclopropanen tritt an die Stelle der Ringerweiterung eine Isomerisierung zu den entsprechenden 2,2-Diphenyl-1-(trans-2-aryl-vinyl)-cyclopropanen. Erst diese lagern sich in einer Folgereaktion zum Cyclo-

penten-Derivat um. Die Isomerisierung der cis-Styryl- zur trans-Styryl-Verbindung ist bei 100° 83.5mal rascher als die Racemisierung der opt. aktiven Species. Für beide Reaktionen wurden die Aktivierungsparameter bestimmt. Die an mehreren Beispielen untersuchte Substituentenabhängigkeit der RG-Konstanten dieser beiden Reaktionen ist gering.

5. Die kinetische Untersuchung der Thermolyse von cis- und trans-1,2-Diphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan zeigt, daß die Ringerweiterung beider Verbindungen von einer reversiblen cis-trans-Isomerisierung, die hier an die Stelle der Racemisierung der 2,2-Diphenyl-1-(trans-2-aryl-vinyl)-cyclopropane tritt, begleitet wird. Die Verhältnisse der RG-Konstanten für cis-trans-Isomerisierung und Ringerweiterung, die aus den Zeit-Umsatzkurven der Dreikomponentensysteme durch Iteration mit einem Computerprogramm erhalten wurden, betragen für beide Verbindungen ca. 4. Die Aktivierungsparameter für cis-trans-Isomerisierung und Ringerweiterung wurden für beide Systeme ermittelt. Der Befund, daß cis- und trans-1,2-Diphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan dasselbe trans-1,3,4-Triphenyl-cyclopenten liefern, spricht gegen den von WOODWARD und HOFFMANN diskutierten Synchronmechanismus der Ringerweiterung.

6. Auch die Ringerweiterungen von cis- und trans-1,2-Diphenyl-1-(cis-styryl)-cyclopropan sind von reversibler cis-trans-Isomerisierung am Dreiring begleitet; ohne Umlagerung zu den trans-Styryl-Verbindungen werden cis- und trans-1,3,4-Triphenyl-cyclopenten sowie 1-Phenyl-3-(cis-styryl)-indan gebildet.

7. Beim 1,2,2-Triphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan verlaufen Racemisierung und Ringerweiterung ebenfalls mit vergleichbaren Geschwindigkeiten ab; bei 100°C beobachtet man $k_{inv}/k_{isom} = 0.93$. Für beide Prozesse liegen die Aktivierungsparameter vor.

8. Für alle Systeme werden Reaktionsschemata mit Trimethylen-Zwischenstufen diskutiert. Durch Anwendung des BODENSTEINSchen Stationaritätsprinzips wurden experimentelle Brutto-RG-Konstanten auf die RG-Konstanten von Ringöffnung zum Trimethylen (k_1) bzw. 2,3- u. 1,2-Rotation (k_T), 1,3- (k_{-1}) und 1,5-Kombination (k_2) im Trimethylen zurückgeführt; k_3 bezeichnet die RG-Konstante für die zur cis-trans-Isomerisierung an der Doppelbindung erforderliche 4,5-Rotation im Trimethylen 77. Beim 2,2-Diphenyl-1-(trans-styryl)-System bleibt noch offen, ob der Geschwindigkeitsunterschied

zwischen Racemisierung und Ringerweiterung auf hohes k_r/k_2 oder hohes k_{-1}/k_2 zurückgeht. Mit der Annahme einer Nullbarriere für die 1,3-Kombination (2,3-Rotation) errechnet man bei 100° $k_r/k_2 = 47$ ($k_{-1}/k_2 = 93$). Dieselbe Unsicherheit gilt für das 2,2-Diphenyl-1-(cis-styryl)-cyclopropan; mit Nullbarriere für die 1,3-Kombination (2,3-Rotation) kommt man zu $k_r/k_3 = 84$ ($k_{-1}/k_3 = 167$). Nimmt man für die 2,3-Rotation (k_r) 7 kcal/mol als Schwelle an, benötigt die 4,5-Rotation, bei der die Allylmesomerie aufgehoben wird, ca. 10 kcal/mol.

Für das 1,2-Diphenyl-1-(trans-styryl)-System ist eine eindeutige Lösung möglich; es ergibt sich $k_r/k_2 = 24$ ($\Delta G^\ddagger = 2.3$ kcal/mol), wobei sich k_r in diesem Fall auf die 1,2-Rotation bezieht, und $k_{-1}/k_2 = 1.85$ ($\Delta G^\ddagger = 0.45$ kcal/mol). Wegen der analogen Substitution am Allylradikal wird $k_{-1}/k_2 = 1.85$ für das 1,2,2-Triphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan übernommen, woraus sich dann k_r/k_2 zu 0.5 ergibt. Die so erhaltenen RG-Konstanten-Verhältnisse der Elementarschritte stehen mit der Substitution der Trimethylene in vernünftigem Zusammenhang.

9. Ein starker Hinweis auf eine gemeinsame diradikalische Zwischenstufe für geometrische Isomerisierung und Ringerweiterung liegt in der für beide Reaktionen beobachteten enormen Beschleunigung durch Phenylsubstituenten am Cyclopropan-Ring.

EXPERIMENTELLER TEIL

VIII. Allgemeines

A. Physikalische Meßgeräte

Kernresonanzspektrometer A-60, HA 60 IL, Hersteller Varian; für alle Spektren wurde Tetramethylsilan (TMS) als interner Standard verwendet. Man wertete die NMR-Spektren stets nach erster Ordnung aus, wenn nichts anderes vermerkt wurde (AB; ABX-System usw.).

Selbstregistrierendes UV-Spektrometer RPQ 20 C, Hersteller C. Zeiss;

UV-Spektrograph Modell PMQ II, Hersteller C. Zeiss;

IR-Spektralphotometer Modell 125, Hersteller Perkin-Elmer, Überlingen;

Leitz-IR-Spektralphotometer, Modell III.

Lichtelektrisches Präzisionspolarimeter 0.005⁰(LEP), Hersteller C. Zeiss.

B. Herkunft und Reinigung der Lösungsmittel

Die Reinigung der für kinetische Untersuchungen verwendeten Lösungsmittel erfolgte nach Vorschriften von BUNGE (Lit. 80) und WEISSBERGER (Lit. 81). Wenn möglich, benutzte man p.a. - oder UVASOL-Qualitäten (MERCK). Abweichungen sind im folgenden aufgeführt.

Dekalin: 300 ml (MERCK, zur Synthese) passierten ein mit 100 g basischem Aluminiumoxid (WOELM, Akt.-Stufe I) und darüber mit 100 g Kieselgel gefülltes Chromatographierohr; die ersten 100 ml Durchlauf sind optisch rein (Lit. 82).

Benzonitril: Das Präparat (MERCK, zur Synthese) wurde zweimal über Diphosphor-pentoxid, anschließend über Calciumhydrid i.Vak. destilliert.

Dimethylsulfoxid und Dimethylformamid fraktionierte man über Calciumhydrid; aus dem Dimethylformamid wurden Aminsuren vorher durch Destillation mit Benzol/Wasser entfernt. Beide Lösungsmittel wurden im Dunkeln unter Stickstoff aufbewahrt.

C. Dickschichtchromatographie

Die Herstellung der Platten und die chromatographischen Operationen wurden nach den im Münchner Arbeitskreis üblichen Methoden durchgeführt (vgl. z.B. Lit. 83). Präparative Schichtchromatographie an Kieselgel (MERCK, PF 254+366) = PSC.

D. Herstellung einiger Ausgangsmaterialien

Diphenyl-diazomethan (Lit. 84): man dehydrierte Benzophenonhydrazon (Lit. 85) mit gelbem Quecksilberoxid in absol. Äther.

Phenyl-diazomethan erhielt man durch alkalische Spaltung von Azibenzil (Lit. 86) oder besser durch alkalische Spaltung von Benzaldehyd-tosylhydrazon in Triäthylenglykol (Lit. 87).

α -Phenylacrylsäure-äthylester: Esterkondensation von Phenyllessigsäure-äthylester (SCHUCHARDT) mit Oxalsäurediäthylester lieferte Äthoxalyl-phenyllessigsäure-äthylester, der unter Alkali-Katalyse mit Formaldehyd umgesetzt wurde; unter CO- und CO₂-Abspaltung entstand das gewünschte Produkt zu 82% (Lit. 88).

1-Chlormethyl-naphthalin wurde nach Lit. 89 zu 50% durch Chlormethylierung von Naphthalin dargestellt.

p-Methoxy-benzylbromid entstand zu 81% beim Sättigen der benzolischen Lösung von p-Methoxy-benzylalkohol mit trockenem Bromwasserstoff (Lit. 90).

p-Brommethyl-trans-stilben: p-Methyl-trans-stilben wurde nach Lit. 45 in 28% Ausb. gewonnen; daraus mit N-Bromsuccinimid zu 72% (Lit. 46).

cis- und trans-1,2-Diphenyl-cyclopropan-carbonsäure: Aus Phenyldiazomethan und α -Phenylacrylsäure-äthylester wurde das Gemisch der cis-trans-isomeren Ester dargestellt (Lit. 27), Ausb. 71%. Durch stufenweise Verseifung des Estergemisches erhielt man 24% cis- und 35% trans-1,2-Diphenylcyclopropan-carbonsäure vom Schmp. 220-223°C bzw. 145-147°C.

IX. Synthesen und Thermolysen der 2,2-Diphenyl-1-(cis- und trans-2-arylvinyl)-cyclopropane

A. Rac. 2,2-Diphenyl-1-(cis- und trans-2-arylvinyl)-cyclopropane

1. 2,2-Diphenyl-cyclopropan-carbonsäure (1)

Man bereitete eine ätherische Lösung von Diphenyldiazomethan aus 130 g (0,67 mol) Benzophenonhydrazon, entfernte das Lösungsmittel weitgehend am Rotationsverdampfer, nahm den Rückstand in 1 Ltr. absol. Petroläther (40-80°C) auf und rührte diese Lösung bei Raumtemp. zu 180 g (1,80 mol) Acrylsäureäthylester. Nach 14 h entfernte man von der klaren gelben Lösung das Solvens am Rotationsverdampfer, destillierte den

überschüss. Acrylester bei Normaldruck ab und fraktionierte den Rückstand im Ölpumpenvakuum; bei 158°C/0,5 Torr gingen 146 g (88 %) 2,2-Diphenyl-cyclopropan-carbonsäure-äthylester als gelbes viskoses Öl über.

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.5-2.75 (m, 10 arom. H), 6.15 (q, J = 7.0 Hz, O-CH₂), 7.48 (dd, J = 8.0 und 6.0 Hz, Ring-H), 7.88 (dd, J = 6.0 und 4.5 Hz, Ring-H), 8.54 (dd, J = 8.0 und 4.5 Hz, Ring-H), 9.08 (t, J = 7.0 Hz, CH₃).

Zur Verseifung kochte man 146 g (0.59 mol) Ester mit 60 g Kaliumhydroxid in 1.2 Ltr. Methanol 1,5 h unter Rückfluß; dann rotierte man das Lösungsmittel ab, nahm den Rückstand in Wasser auf und säuerte mit 2N H₂SO₄ an. Es kristallisierten 118.0 g (90 %) 1 in derben Prismen. Der Roh-Schmp. betrug 167-171°C und stieg nach Umkristallisieren aus Methanol auf 169-171°C (Lit. 33 und Lit. 29: 169-171 bzw. 171-172°C).

2. Reduktion der 2,2-Diphenyl-cyclopropan-carbonsäure (1) zum 2,2-Diphenyl-cyclopropan-aldehyd (4)

a. Reduktion des 2,2-Diphenyl-cyclopropan-säure-aziridids mit Lithiumalanat (Lit. 39)

Herstellung und Titration von äther. Lithiumalanat: Man rührte 50 g Lithiumalanat in 1 Ltr. absol. über Lithiumalanat frisch destillierten Äther 5 h bei Raumtemp. unter Stickstoff. Man ließ über Nacht absitzen und bewahrte im Kühlschrank auf. Der Gehalt der überstehenden klaren Lösung wurde durch zwei Titrationsverfahren bestimmt.

Acidimetrische Titration: Man entnahm 2 ml Lösung, versetzte mit 10 ml dest. Wasser und 1 Tropfen Bromthymolblau als Indikator und titrierte rasch mit 0.1N HCl; die Äquiv.-Zahl entspricht der Menge an Lithiumhydroxid; das Aluminiumhydroxid wird nicht erfaßt.

Jodometrische Titration (Lit. 91): Man versetzt 2 ml der Lösung rasch mit einer ausreichenden Menge einer benzolischen Jodlösung bekannten Gehaltes, fügt Wasser und einige Tropfen Essigsäure hinzu und titriert das überschüss. Jod mit Thiosulfat zurück. 1 mol Lithiumalanat entspricht 2 mol J₂.

Beide Verfahren lieferten übereinstimmende Ergebnisse; der Gehalt der Lithiumalanat-Lösung betrug 0.55 mol/l.

Reduktion: 10.0 g (42 mmol) 1 wurden mit 50 ml Thionylchlorid (MERCK, zur Synthese) und 10 Tropfen Dimethylformamid versetzt und über Nacht bei Raumtemp. unter Feuchtigkeitsausschluß aufbewahrt. Man entfernte das überschüss. Thionylchlorid im Wasser-

strahlvak. und erhielt das 2,2-Diphenyl-cyclopropan-carbonsäure-chlorid (2) als kristallinen Rückstand; 2 wurde ohne Reinigung und Charakterisierung in absol. Äther aufgenommen und nach Dekantieren von unlöslichem Säureanhydrid unter Rühren und Stickstoff-Atmosphäre zum auf -25°C gekühlten Gemisch von 1.81 g (42 mmol) trockenem Aziridin und 4.24 g (42 mmol) trockenem Triäthylamin in 100 ml absol. Äther getropft. Man rührte noch 2 h bei -10°C , filtrierte unter Stickstoff über eine Glasfritte vom abgeschiedenen Triäthylamin-hydrochlorid und versetzte die als Filtrat erhaltene äther. Lösung von 2,2-Diphenylcyclopropan-carbonsäure-aziridid (3) unter Stickstoff rasch mit 23 ml einer 0.55M äther. Lithiumalanat-Lösung (12.6 mmol), wobei die Temp. auf 0°C gehalten wurde; kräftiges Rühren sorgte für gute Durchmischung. Man rührte noch 2 h bei 0°C , hydrolysierte mit 2N H_2SO_4 , trennte die Ätherphase ab, wusch sie mit Wasser, Sodalösung und wieder Wasser, trocknete über Natriumsulfat und rotierte das Solvens ab. Das zurückbleibende gelbliche Öl wurde im Hochvak. destilliert. Der bei $140-160^{\circ}\text{C}/0.001$ Torr übergelende Rohaldehyd kristallisierte beim Aufnehmen in Äther; nach Absaugen erhielt man 3.10 g 2,2-Diphenyl-cyclopropan-aldehyd (4) vom Schmp. $72-74^{\circ}\text{C}$. Die Mutterlauge wurde durch PSC (20 Platten, Cyclohexan/Äther 7:1 als Fließmittel, einmal entwickeln) aufgearbeitet. Nach Abschaben der Hauptzone, Elution mit Äther und Abrotieren des Lösungsmittels ergaben sich weitere 1.45 g 4 vom Schmp. $72-74^{\circ}\text{C}$, insgesamt 50%.

Tieftemp.-Kristallisation aus Äther erhöhte den Schmp. von 4 auf $74-76^{\circ}\text{C}$ und lieferte kleine farblose Prismen.

IR (KBr): $\text{C}=\text{O}$ 1700/cm.

^1H -NMR (CDCl_3): τ = 1.34 (d, J = 6.5 Hz, CHO), 2.6-3.1 (m, 10 arom. H), 7.25-8.4 (ABX-System, Ring-H).

(M 19) 3.322 mg Substanz, 10.537 mg CO_2 , 1.900 mg H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}$ (222.3)	Ber.	C	86.45	H	6.35
	Gef.	C	86.56	H	6.40

2,2-Diphenyl-cyclopropan-aldehyd-[2,4-dinitrophenylhydrazon]: Aus Äthanol/Essigester gelborange Prismen vom Schmp. $186-187^{\circ}\text{C}$ (Zers.).

(M 20/21) 3.653 mg Substanz, 8.823 mg CO_2 , 1.490 mg H_2O ;
2.581 mg Substanz, 0.339 ccm N_2 bei 27° und 726 Torr.

$C_{22}H_{18}N_4O_4$ (402.4)	Ber.	C	65.83	H	4.27	N	13.96
	Gef.	C	65.92	H	4.56	N	14.28

b. Reduktion des 2,2-Diphenylcyclopropan-carbonsäure-aziridids (3) mit Lithium-diäthoxy-aluminiumhydrid (Lit. 38)

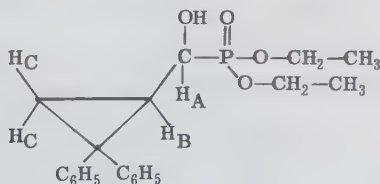
Herstellung von äther. Lithium-diäthoxy-aluminiumhydrid: Man tropfte zu 31 ml 0.55M äther. Lithiumalanat (17.1 mmol) bei 0°C unter Stickstoff 2.22 g (25.2 mmol) Essigsäure-äthylester und rührte 30 min.

Zur Reduktion bereitete man wie unter a beschrieben aus 4.00 g (16.8 mmol) 1 eine ätherische Lösung von 3 und rührte sie bei 0°C rasch unter Stickstoff in die oben beschriebene Mischung. Nach 1 h bei 0°C arbeitete man wie in a auf; Ausb. an reinem 4 1.56 g (45%).

c. Reduktion des 2,2-Diphenyl-cyclopropan-carbonyl-phosphonsäurediäthylesters mit Natriumborant (Lit. 37)

10.0 g (42 mmol) 1 wurden ins Chlorid 2 überführt, das in 50 ml abs. Äther gelöst und tropfenweise unter Stickstoff und Rühren mit 7.00 g (42 mmol) Triäthylphosphit in 20 ml abs. Äther versetzt wurde. Man rührte noch 15 h bei Raumtemp. und zog den Äther bei 12 Torr ab; der zurückbleibende feinkristalline Ketophosphonester wurde in 100 ml Methanol gelöst und unter kräftigem Rühren mit 2.00 (54 mmol) Natriumborant in 40 ml Wasser vereinigt, wobei durch Zugabe von festem Kaliumhydrogenphosphat pH 6-7 aufrecht erhalten wurde. Nach 15 min machte man mit 2N NaOH alkalisch, ätherte aus, wusch die Ätherphase neutral, trocknete über Natriumsulfat und rotierte das Solvens ab; man erhielt 10.60 g (70%) α -Hydroxy-(2,2-diphenylcyclopropyl-carbinyl)-phosphonsäure-diäthylester vom Schmp. 110-112°C. Umkristallisieren aus Petroläther (40-80°)/Äther 7:1 erhöhte den Schmp. auf 112-113°C.

IR (KBr): OH 3270, P=O 1250/cm.



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 2.6\text{--}3.0$ (m, 10 arom. H), 3.65 (t, $J_{\text{A.P}} = J_{\text{A.B}} = 7.5$ Hz, H_A), 5.6–6.1 (m, H_B und 2 CH_2), 7.15–7.65 (m, 2 H_C), 8.78 (t, $J = 7.5$ Hz, 2 CH_3), 5.2 (s, breit, OH).

(W 1) 3.322 mg Substanz, 8.095 mg CO_2 , 2.070 mg H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{P}$ (360.2)	Ber.	C	66.66	H	6.99
	Gef.	C	66.50	H	6.97

Zur Rückspaltung wurden 10.0 g (28 mmol) α -Hydroxyphosphonat mit 300 ml 5proz. Äthanol. Natronlauge 5 min auf 90°C erhitzt. Dann wurde mit Wasser verdünnt, mit Äther extrahiert, der Extrakt mit Wasser neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Man erhielt 2.95 g (31%) gelbes 4, dessen Identität durch IR-Spektrum und Misch-Schmp. gesichert wurde.

3. Darstellung des 2,2-Diphenyl-cyclopropan-aldehyds (4) durch 1,3-dipolare Cycloaddition aus Acrolein und Diphenyldiazomethan

39.2 g (0.20 mol) Benzophenonhydrazon wurden in Diphenyldiazomethan überführt, das in 200 ml Benzol gelöst und mit 12.0 g (0.21 mol) frisch dest. Acrolein vereinigt wurde. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemp. war die Stickstoffentwicklung beendet und die anfangs dunkelviolette Farbe der Lösung in gelb übergegangen. Man filtrierte und rotierte das Lösungsmittel ab; aus dem Rückstand gingen bei $150^\circ\text{C}/0.001$ Torr 31.2 g (70%) gelben Aldehyds 4 über, der wachsartig erstarrte. Tieftemp.-Kristallisation aus Äthanol lieferte derbe durchsichtige Prismen vom Schmp. $75\text{--}77^\circ$, die in IR- und NMR-Spektrum sowie Misch-Schmp. mit oben hergestelltem 4 übereinstimmten.

4. WITTIG-Olefinierungen des rac. 2,2-Diphenyl-cyclopropan-aldehyds (4) a. mit Benzyliden-triphenylphosphoran

126 g (1.0 mol) frisch dest. Benzylchlorid wurden in 600 ml abs. Xylol durch 14 h Rückflußkochen mit 231 g (1.0 mol) Triphenylphosphin umgesetzt. Man erhielt 341 g (95%) Benzyl-triphenyl-phosphoniumchlorid, das durch Umkristallisieren aus wenig Äthanol gereinigt wurde. Schmp. $316\text{--}318^\circ\text{C}$ (Lit. 92 $317\text{--}318^\circ\text{C}$).

Die Verwendung verschiedener Basen zur Freisetzung des Methylenelephosphorans führte zu folgenden Varianten der WITTIG-Reaktion.

Variante A. Man bereitete nach Lit. 93 aus Brombenzol und Lithium äther. Phenyl-lithium, dessen Gehalt acidimetrisch bestimmt wurde; man versetzte 1 ml Lösung mit 10 ml Wasser und einem Tropfen Bromthymolblau und titrierte mit 0,1 N HCl das Lithiumhydroxid.

7,10 g (18,2 mmol) Benzyltriphenyl-phosphoniumchlorid wurden unter Stickstoff in 50 ml abs. Äther suspendiert und mit 13,2 ml 1,38 M äther. Phenyllithium (18,2 mmol) versetzt; nach 30 min. Rühren bei Raumtemp. war das Phosphoniumsalz in das gelb-orange Methylenphosphoran übergegangen; man fügte 1,00 g 4 (4,52 mmol) in 20 ml abs. Äther in einem Guß hinzu und ließ über Nacht bei Raumtemp. stehen. Dann goß man in Wasser, filtrierte das durch Hydrolyse des Phosphorans gebildete Phosphoniumsalz ab, trennte die Phasen und ätherte die wäßr. Phase erschöpfend aus. Die vereinigten Ex-trakte wusch man mit Wasser, 2 N H₂SO₄ und Wasser, trocknete über Natriumsulfat und rotierte den Äther ab. Beim Aufnehmen des Rückstandes in Petroläther (40-80°)/Äther 1:1 kristallisierte Triphenylphosphin-oxid aus; nach Absaugen und Waschen mit wenig kaltem Äther erhielt man 900 mg (81%) vom Schmp. 147-150°C (Lit. 153°C). Den Rückstand der Mutterlauge arbeitete man mit PSC auf (20 Platten, Petroläther (40-80°C) als Fließmittel); nach 5maligem Entwickeln hatten sich die Zonen hinreichend getrennt. Nach Abschaben, Eluieren mit Äther und Abrotieren des Solvens wurde aus Äthanol kristallisiert. Das Produkt mit dem höheren R_F-Wert erwies sich als 2,2-Diphenyl-1-(cis-styryl)-cyclopropan (6): 590 mg (45%). Das Produkt mit dem niedrigeren R_F-Wert war 2,2-Diphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan (5), 402 mg (30%). Die Gesamtausb. an getrennten Produkten, die aus Äthanol umkristallisiert wurden, betrug somit 75%.

2,2-Diphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan (5): Feine farblose Nadeln; Roh-Schmp. 54-57°, Rein-Schmp. 58-59°C (Lit. 30, 54-56°C).

IR (KBr): C=C 1600, CH=CH out of plane 969 cm⁻¹. NMR (CDCl₃): Abb. 1.

UV (Dekalin): λ_{max} = 269 nm (ε = 22 500).

(M 8) 3.536 mg Substanz, 12,060 mg CO₂, 2,140 mg H₂O.

C ₂₃ H ₂₀ (296,4)	Ber.	C	93,19	H	6,81
	Gef.	C	93,08	H	6,77

2,2-Diphenyl-1-(cis-styryl)-cyclopropan (6): Farblose glitzernde Prismen; Roh-Schmp. 82-86°C, Rein-Schmp. 88-89°C.

IR (KBr): C=C 1600 cm⁻¹. NMR (CDCl₃): Abb. 2.

UV (Dekalin): λ_{max} = 259 nm (ε = 17 000).

(M 7) 3.610 mg Substanz, 12.332 mg CO₂, 2.230 mg H₂O.

C ₂₃ H ₂₀ (296.4)	Ber.	C	93.19	H	6.81
	Gef.	C	93.23	H	6.91

Variante B. Man verwendete äther. Phenyllithium und benützte Benzol als Lösungsmittel für die Herstellung des Methylenphosphorans und Umsetzung mit 4; die Aufarbeitung vollzog sich wie bei Variante A. Aus 1.0 g 4 erhielt man 360 mg 5 und 550 mg 6, zusammen 910 mg (68%).

Variante C. Man bestimmte den Gehalt von käuflichem Butyllithium nach GILMAN (Lit. 93). 7.10 g (18.2 mmol) Benzyl-triphenyl-phosphoniumchlorid wurden in 50 ml Äther unter Stickstoff suspendiert und mit 10.6 ml 1.71 M Butyllithium (18.2 mmol) in das Phosphoran übergeführt. Nach Zusatz von 1.00 g (4.52 mmol) 4 in 20 ml Äther rührte man über Nacht bei Raumtemp. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei Variante A. Ausb. 410 mg 5, 530 mg 6, zusammen 940 mg (70%).

Variante D. Man löste unter Stickstoff ca. 100 mg Lithium in 50 ml abs. Äthanol und bestimmte den Gehalt der Lithiumäthanolat-Lösung durch Titration mit 0.1 N HCl. 7.10 g (18.2 mmol) Benzyltriphenyl-phosphoniumchlorid wurden unter Stickstoff in 100 ml abs. Äthanol mit 65 ml der 0.28 M Lithiumäthanolat-Lösung versetzt. Der gelben Lösung des Methylenphosphorans setzte man 1.00 g (4.52 mmol) 4 in 50 ml abs. Äthanol zu. Man ließ über Nacht bei Raumtemp. stehen und goß in Wasser ein; das ausgefallene Phosphoniumsalz wurde abfiltriert, das Filtrat schüttelte man erschöpfend mit Benzol aus. Nach Waschen des Extraktes mit 2 N H₂SO₄ und Wasser trocknete man über Natriumsulfat und rotierte das Lösungsmittel ab; nach Aufnehmen des Rückstandes in wenig Äther kristallisierte Triphenylphosphinoxid aus und wurde abgetrennt. Die weitere Aufarbeitung der fast farblosen Mutterlauge führte man wie bei Variante A durch. Ausbeuten: 450 mg 5, 635 mg 6, zusammen 1.085 g (81%).

Variante E. Man löste 415 mg (18 mmol) Natrium unter Stickstoff in 100 ml abs. Äthanol und gab 7.10 g (18.2 mmol) Benzyltriphenyl-phosphoniumchlorid hinzu; man versetzte mit 1.00 g (4.52 mmol) 4 in 50 ml abs. Äthanol und ließ über Nacht bei Raumtemp. stehen. Die Aufarbeitung vollzog sich analog zu Variante D. Ausb. 475 mg 5, 655 mg 6, zusammen 1.130 g (85%).

Vergeblicher Versuch einer stereoselektiven WITTIG-Reaktion nach SCHLOSSER (Lit. 44)

Man führte 1.77 g (4.5 mmol) Benzyltriphenyl-phosphoniumchlorid mit äther. Phenyllithium (4.5 mmol), wie in Variante A beschrieben, ins Phosphoran über und kühlte auf -70° . Dann gab man 1.00 g (4.52 mmol) 4, in Äther gelöst, hinzu, versetzte nach Verschwinden der orangegelben Phosphoranfarbe erneut mit 4.5 mmol Phenyllithium und ließ die Temp. auf -30° ansteigen. Nach 30 min fügte man 4.5 mmol äther. Salzsäure und 690 mg (6.1 mmol) Kalium-tert.-butylat hinzu und rührte 2 h bei Raumtemp. Dann zentrifugierte man, wusch die überstehende klare Lösung mit Wasser und trocknete über Natriumsulfat. Die weitere Aufarbeitung wurde gemäß Variante A durchgeführt. Ausb. 410 mg 5, 555 mg 6, zusammen 965 mg (72%); das Verhältnis 6:5 betrug also 1.35 gegenüber 1.46 bei Variante A.

b. Mit 4-Nitrobenzyliden-triphenyl-phosphoran

4-Nitrobenzyl-triphenyl-phosphoniumbromid (7): Man erhitzte 21.6 g (100 mmol) p-Nitrobenzyl-bromid (SCHUCHARDT) mit 26.2 g (100 mmol) Triphenylphosphin 14 h in abs. Benzol unter Rückfluß. Das auskristallisierte Salz wurde aus wenig Äthanol umkristallisiert. Ausb. 35.0 g (73%), Schmp. $261-262^{\circ}$ (Zers.).

WITTIG-Reaktion: 9.80 g (20.4 mmol) 7 wurden nach Variante E ins kirschrote Methylenphosphoran 7' überführt und mit 1.13 g (5.1 mmol) 4 umgesetzt. Das nach der üblichen Aufarbeitung erhaltene Isomerengemisch wurde durch PSC getrennt (20 Platten für 1/3 des Ansatzes, Petroläther/Äther 96:4 als Fließmittel, 5maliges Entwickeln). Man erhielt nach Abschaben, Eluieren mit Äther und Abrotieren des Solvens 340 mg 26 und 104 mg 19 aus 1/3 des Ansatzes, zusammen also 1.33 g (77%), umgerechnet auf den Gesamtansatz.

2,2-Diphenyl-1-(trans-4-nitrostyryl)-cyclopropan (19):

Verfilzte blaßgelbe Nadelchen; Roh-Schmp. $93-96^{\circ}\text{C}$, Rein-Schmp. $98-100^{\circ}\text{C}$ (Äthanol).

IR (KBr): C=C 1640, NO₂ 1510, 1335, HC=CH out of plane 965 cm⁻¹;

¹H-NMR (CCl₄): τ = 1.9-3.0 (m, 14 arom. H), 3.45 (d, J = 15.5 Hz, H_B), 4.45 (dd, J = 15.5 und 9.0 Hz, H_A), 7.4-7.9 und 8.1-8.5 (m, 3 Ring-H).

UV (Dekalin): λ_{max} = 329 nm (ϵ = 16 800).

(M 40/41) 3.529 mg Substanz, 10.436 mg CO₂, 1.740 mg H₂O;

7.632 mg Substanz, 0.295 ccm N₂ bei 24° und 732 mm Hg.

$C_{23}H_{19}NO_2$ (341.4)	Ber.	C	80.91	H	5.61	N	4.10
	Gef.	C	80.705	H	5.52	N	4.27

2,2-Diphenyl-1-(cis-4-nitrostyryl)-cyclopropan (26):

Blaßgelbe Nadelchen, Roh-Schmp. 107-111°C, Rein-Schmp. 112-113°C (Äthanol).

IR (KBr): C=C 1630, NO₂ 1510, 1335 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 1.7-3.1 (m, 14 arom. H), 3.62 (d, J = 11.0 Hz, H_B), 4.87 (dd, J = 11.0 und 9.0 Hz, H_A), 7.15-7.45 und 8.15-8.45 (m, 3 Ring-H).

(M 22/23) 3.752 mg Substanz, 11.114 mg CO₂, 1.870 mg H₂O;
4.330 mg Substanz, 0.157 ccm N₂ bei 25° und 722 Torr.

$C_{23}H_{19}NO_2$ (341.4)	Ber.	C	80.91	H	5.61	N	4.10
	Gef.	C	80.84	H	5.58	N	3.94

c. mit 4-Methylbenzyliden-triphenyl-phosphoran

4-Methylbenzyl-triphenyl-phosphoniumbromid (8): Man kochte 21.2 g (0.115 mol) 4-Methylbenzylbromid (SCHUCHARDT) mit 73.0 g (0.28 mol) Triphenylphosphin in abs. Xylol 14 Stunden unter Rückfluß und kristallisierte aus wenig Äthanol um. Ausb. 48.3 g (91%), Schmp. 270-272°C.

WITTIG-Kondensation: 8.15 g (18.2 mmol) 8 wurden nach Variante E ins gelbe Methylphosphoran 8' überführt und mit 1.00 g (4.52 mmol) 4 umgesetzt. Die Hälfte des Rohproduktes wurde durch PSC (20 Platten, Petroläther(40-80°) als Fließmittel, 5maliges Entwickeln) aufgetrennt. Die obere der beiden Hauptzonen ergab 846 mg 27, die untere 314 mg 20, zusammen 1.16 g (83%), wobei auf den Gesamtansatz umgerechnet wurde.

Versuche nach den Varianten A und D erbrachten eine Gesamtausb. von 83 bzw. 60% bei ähnlichen cis:trans-Olefinverhältnissen.

2,2-Diphenyl-1-(trans-4-methylstyryl)-cyclopropan (20):

Kleine farblose Prismen, Roh-Schmp. 80-85°C, Rein-Schmp. 88-89°C (Äthanol).

IR (KBr): C=C 1640, HC=CH out of plane 970 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.5-3.1 (m, 14 arom. H), 3.46 (d, J = 15.5 Hz, H_B), 4.56 (dd, J = 15.5 und 9.0 Hz, H_A), 7.74 (s, CH₃), 7.35-7.9 und 8.0-8.3 (m, 3 Ring-H).

UV (Dekalin): $\lambda_{\max}$ = 269 nm (ϵ = 25450).

(M 27) 3.147 mg Substanz, 10.677 mg CO₂, 2.000 mg H₂O.

C ₂₄ H ₂₂ (310.4)	Ber.	C	92.86	H	7.14
	Gef.	C	92.59	H	7.11

2,2-Diphenyl-1-(cis-4-methylstyryl)-cyclopropan (27):

Kleine glitzernde Prismen, Roh-Schmp. 59-63°C, Rein-Schmp. 62-63°C (Äthanol).

IR (KBr): C=C (Aromat.) 1580, 1480 cm⁻¹.

¹H-NMR (CCl₄): τ = 2.7-3.3 (m, 14 aromat. H), 3.68 (d, J = 11.0 Hz, H_B), 5.13 (dd, J = 11.0 und 9.0 Hz, H_A), 7.76 (s, CH₃), 7.15-7.65 und 8.25-8.7 (m, 3 Ring-H).

(M 26) 3.090 mg Substanz, 10.532 mg CO₂, 1.970 mg H₂O.

C ₂₄ H ₂₂ (310.4)	Ber.	C	92.86	H	7.14
	Gef.	C	93.02	H	7.13

d. Mit 3-Chlorbenzyliden-triphenylphosphoran

3-Chlorbenzyl-triphenyl-phosphoniumbromid (9): 25.0 g (0.12 mol) 3-Chlorbenzylbromid (SCHUCHARDT) wurden mit 32.0 g (0.12 mol) Triphenylphosphin in 200 ml abs. Benzol 14 h unter Rückfluß erhitzt; aus wenig Äthanol umkristallisiert, 51.0 g (90%), Schmp. 304-306°C.

WITTIG-Reaktion: 8.40 g (18.0 mmol) 9 wurden nach Variante A ins Phosphoran 9' überführt und mit 1.00 g (4.52 mmol) 4 umgesetzt. Das Olefingemisch trennte man durch PSC (20 Platten, Petroläther (40-80°) als Fließmittel, 7mal Entwickeln). Man erhielt nach üblicher Methode 670 mg 28 aus der oberen und 441 mg 21 aus der unteren Hauptzone, insgesamt also 1.11 g (75%).

2,2-Diphenyl-1-(trans-3-chlorstyryl)-cyclopropan (21):

Feine farblose Nadeln, Roh-Schmp. 75-78°C, Rein-Schmp. 77-79°C (Äthanol).

IR (KBr): C=C 1640, HC=CH out of plane 960 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.5-3.1 (m, 14 aromat. H), 3.51 (d, J = 15.5 Hz, H_B), 4.51 (dd, J = 15.5 und 9.5 Hz, H_A), 7.2-7.8 und 8.15-8.5 (m, 3 Ring-H).

UV (Dekalin): λ_{max} = 269 nm (ε = 15750).

(M 25) 3.336 mg Substanz, 10.234 mg CO₂, 1.700 mg H₂O.

C ₂₃ H ₁₉ Cl (330.9)	Ber.	C	83.49	H	5.79
	Gef.	C	83.72	H	5.70

2,2-Diphenyl-1-(cis-3-chlorstyryl)-cyclopropan (28):

Kleine farblose Prismen, Roh-Schmp. 64-67°C, Rein-Schmp. 67-68°C (Äthanol).

IR (KBr): C=C 1630 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.6-3.2 (m, 14 arom. H), 3.69 (d, J = 11.0 Hz, H_B), 5.04 (dd, J = 11.0 und 9.0 Hz, H_A), 7.0-7.5 und 8.25-8.55 (m, 3 Ring-H).

(M 24) 3.201 mg Substanz, 9.836 mg CO₂, 1.650 mg H₂O.

C ₂₃ H ₁₉ Cl (330.9)	Ber.	C	83.49	H	5.79
	Gef.	C	83.86	H	5.77

e. Mit 4-Methoxybenzyliden-triphenylphosphoran

4-Methoxybenzyl-triphenyl-phosphoniumbromid (10): 30.0 g (0.15 mol) p-Methoxybenzylbromid wurden mit 39.0 g (0.15 mol) Triphenylphosphin in 300 ml abs. Benzol 14 h gekocht; aus Äthanol 63.5 g (92%), Schmp. 235-236°C.

WITTIG-Reaktion: Man setzte 8.40 g (18.0 mmol) 10 nach Variante A über das weinrote Phosphoran 10' mit 1.00 g (4.52 mmol) 4 um. Das Isomerengemisch wurde durch PSC aufgetrennt (20 Platten, Petroläther (40-80°)/Äther 96:4 als Fließmittel, 8mal Entwickeln). Ausb. 604 mg 29 aus der oberen, 410 mg 22 aus der unteren Hauptzone, insgesamt also 1.01 g (69%).

2,2-Diphenyl-1-(trans-4-methoxystyryl)-cyclopropan (22):

Feine farblose Nadeln, Roh-Schmp. 57-60°C, Rein-Schmp. 61-63°C (Äthanol).

IR (KBr): C=C 1635, C-O 1250, HC=CH out of plane 970 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.4-3.0 (m, 2 C₆H₅), 3.02-3.40 (AA' BB'-Spektrum von C₆H₄), 3.50 (d, J = 15.5 Hz, H_B), 4.60 (dd, J = 15.5 und 9.0 Hz, H_A), 6.31 (s, OCH₃), 7.4-7.9 und 8.15-8.65 (m, 3 Ring-H).

UV (Dekalin): λ_{max} = 274.5 nm (ε = 35900).

(M 39) 4.331 mg Substanz, 13.976 mg CO₂, 2.570 mg H₂O.

C ₂₄ H ₂₂ O (326.4)	Ber.	C	88.31	H	6.79
	Gef.	C	88.07	H	6.64

2,2-Diphenyl-1-(cis-4-methoxystyryl)-cyclopropan (29):

Farblose Prismen, Roh-Schmp. 80-83°C, Rein-Schmp. 83-84°C (Äthanol).

IR (KBr): C-O 1250 cm⁻¹.

¹H-NMR (CCl₄): τ = 2,6-3,23 (m, 14 arom. H), 3,66 (d, J = 11,5 Hz, H_B), 5,12 (dd, J = 11,5 und 9,5 Hz, H_A), 6,24 (s, OCH₃), 7,1-7,6 und 8,3-8,6 (m, 3 Ring-H).

(M 28) 3.695 mg Substanz, 11.960 mg CO₂, 2.300 mg H₂O.

C ₂₄ H ₂₂ O (326.4)	Ber.	C	88.31	H	6.79
	Gef.	C	88.34	H	6.97

Ein zweiter, nach Variante C durchgeführter Versuch brachte 56% Ausb. bei cis-trans-Verhältnis 1.2.

f. Mit 1-Naphthylmethylen-triphenyl-phosphoran

1-Naphthylmethylen-triphenyl-phosphoniumchlorid (11): Man erhitzte 39.7 g (0.225 mol) 1-Chlormethylnaphthalin mit 60.0 g (0.23 mol) Triphenylphosphin in abs. Xylol 14 h unter Rückfluß. Das Reaktionsprodukt wurde aus Äthanol umkristallisiert; Ausb. 85.3 g (85%), Schmp. 294-295°C (Zers.).

(M 60) 4.280 mg Substanz, 12.417 mg CO₂, 2.200 mg H₂O.

[C ₂₉ H ₂₄ P]Cl (439.0)	Ber.	C	79.36	H	5.51
	Gef.	C	79.18	H	5.75

WITTIG-Reaktion: 7.90 g (18.0 mmol) 11 wurden gemäß Variante E ins gelbe Phosphoran 11' überführt und mit 1.00 g (4.52 mmol) 4 umgesetzt. Der nach Abrotieren des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wurde in Petroläther (40-80°) aufgenommen, worauf 1.05 g (85%) Triphenylphosphinoxid und 830 mg 30 auskristallisierten; aus diesem Gemisch wurde das Triphenylphosphinoxid mit wenig kaltem Äthanol herausgelöst. Den Rückstand der Petroläther-Mutterlauge unterwarf man der PSC (19 Platten für die Hälfte der Mutterlauge, Petroläther (40-80°)/Benzol 95:5 als Fließmittel, 3mal Entwickeln). Man erhielt 72 mg 30 aus der oberen, 153 mg 23 aus der unteren Hauptzone. Die Ausb., berechnet für den ganzen Ansatz, betrugen 830 + 2 · 72 = 974 mg 30 und 2 · 153 = 306 mg 23, insgesamt 1.28 g (82%).

2,2-Diphenyl-1-[trans-2-(1-naphthyl)-vinyl]-cyclopropan (23):

Kleine farblose Prismen, Roh-Schmp. 105-108°C, Rein-Schmp. 108-110°C (Äthanol).

IR (KBr): C=C 1637, HC=CH out of plane 962 cm⁻¹.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ = 2.4-3.1 (m, 17 arom. H, H_B) 4.40 (dd, J = 15.0 und 9.0 Hz, H_A), 7.25-7.75 und 8.25-8.50 (m, 3 Ring-H).

UV (Dekalin: λ_{max} = 230 nm (ϵ = 23 000), 306 nm (6600).

(M 43) 4.008 mg Substanz, 13.706 mg CO_2 , 2.330 mg H_2O .

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}$ (346.5) Ber. C 93.60 H 6.40

Gef. C 93.35 H 6.51

2,2-Diphenyl-1-[cis-2-(1-naphthyl)-vinyl]-cyclopropan (30)

Feine farblose Nadeln, Roh-Schmp. 100-105°C, Rein-Schmp. 107-108°C (Äthanol).

IR (KBr): $\text{C}=\text{C}$ 1630 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ = 2.0-3.0 (m, 17 arom. H), 3.15 (d, J = 11.5 Hz, H_B), 4.85 (dd, J = 11.5 und 10 Hz, H_A), 7.2-7.7 und 8.5-8.7 (m, 3 Ring-H).

(M 42) 2.733 mg Substanz, 9.391 mg CO_2 , 1.590 mg H_2O .

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}$ (346.5) Ber. C 93.60 H 6.40

Gef. C 93.78 H 6.51

g. Mit 9-Anthrylmethylen-triphenylphosphoran

9-Dimethylaminomethylen-anthracen (15): 5.00 g (24.2 mmol) 9-Anthracenaldehyd (SCHUCHARDT) wurde mit 10.0 g Ameisensäure und 8.0 ml Dimethylformamid 5 h auf 150-160°C erhitzt, wobei das entstehende Wasser laufend abdestilliert wurde. Nach dem Erkalten goß man in 20proz. Natronlauge; unter Entweichen von Dimethylamin schied sich ein gelbes Öl ab, das allmählich durchkristallisierte. Die Kristalle wurden nach Aufbewahren über Nacht abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen und über Diphosphor-pentoxid im Vak. getrocknet. Bei der anschließenden Destillation gingen bei 170-175°/0.001 Torr 5.10 g (88%) 15 vom Schmp. 55-60° über, das durch Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser unter Zusatz von Aktivkohle oder aus Petroläther (80-100°) gereinigt wurde; Schmp. der gelben glitzernden Prismen 63.5-65°C.

IR (KBr): $\text{N}-\text{CH}_3$ 2810 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): τ = 1.5-3.0 (m, 9 arom. H), 5.95 (s, CH_2), 7.86 (s, 2 CH_3)

(M 44/45) 3.525 mg Substanz, 11.197 mg CO_2 , 2.260 mg H_2O ;

2.958 mg Substanz, 0.152 ccm N_2 bei 26° und 712 Torr.

$C_{17}H_{17}N$ (235.1)	Ber.	C	86.77	H	7.28	N	5.95
	Gef.	C	86.69	H	7.17	N	6.31

9-Anthrylmethylen-trimethylammonium-jodid (16): Man löste 4.50 g (20 mmol) 15 in 50 ml Äther und gab 8.55 g (60 mmol) Methyljodid hinzu. Nach 1 Woche bei Raumtemp. saugte man ab, wusch mit Äther und trocknete an der Luft: 6.63 g (90%) gelbes Kristallpulver vom Schmp. 185-187°C (Zers.).

IR (KBr): C=C (Arom.) 1480, 1580 cm^{-1} .

9-Anthrylmethylen-triphenyl-phosphoniumjodid (12): Man suspendierte 5.00 g (13.2 mmol) 16 in 300 ml Butanol, gab 10.45 g (40 mmol) Triphenylphosphin zu und erhitze unter kräftigem Rühren und Einleiten von Stickstoff, um das entstehende Trimethylamin auszutreiben, auf 135-140°C. Nach vier Tagen ließ man erkalten, saugte das abgeschiedene 12 ab, wusch mit Äthanol und trocknete im Vak. über Diphosphor-pentoxid. Ausb. 7.06 g (92%), aus Äthanol gelbe glitzernde Prismen vom Schmp. 265-267°C (Zers.).

IR (KBr): C=C (Arom.) 1480, 1580 cm^{-1} .

1H -NMR (d_6 -DMSO): τ = 1.2-3.2 (m, 9 arom. H), 3.87 (d, $J_{P,H}$ = 15.0 Hz, CH_2).

(M 46) 4.087 mg Substanz, 10.276 mg CO_2 , 1.630 mg H_2O .

$[C_{33}H_{26}P]J$ (580.5)	Ber.	C	68.29	H	4.52
	Gef.	C	68.62	H	4.46

WITTIG-Reaktion: Man setzte 10.5 g (18.0 mmol) 12 nach Variante E mit 1.00 g (4.52 mmol) 4 um. Im Verlauf der Aufarbeitung gewann man 6.0 g unumgesetztes 12 zurück, das nach Umkristallisieren aus Äthanol erneut verwendet werden konnte. Aus dem Rohprodukt der WITTIG-Reaktion kristallisierten beim Anreiben mit Petroläther (40-80°) 1.11 g (90%) Triphenylphosphin-oxid und 143 mg 24 vom Schmp. 130-133°C, die man durch Aufnehmen in kaltem Äthanol trennte; nur das Triphenylphosphin-oxid löste sich auf. Beim langsamen Eindunsten der Petroläther-Mutterlauge erhielt man nochmals 151 mg 24. Die Hälfte der nun verbliebenen Mutterlauge wurde durch PSC aufgetrennt (20 Platten, Petroläther (40-80°)/Benzol 90:10 als Fließmittel, 4mal Entwickeln). Nach üblicher Prozedur ergaben sich 520 mg 31 und 53 mg 24 aus der oberen bzw. unteren Hauptzone. Ausb. 143 + 151 + 2 · 53 = 400 mg 24 und 2 · 520 mg = 1.04 g 31, insgesamt also 1.44 g (80%).

Ein weiterer Versuch nach Variante B erbrachte 65% Gesamtausb. bei einem cis:trans-Verhältnis von 2,8.

2,2-Diphenyl-1-[trans-2-(9-anthryl)-vinyl]-cyclopropan (24)

Kleine gelbe glitzernde Prismen, Roh-Schmp. 130-133°C, Rein-Schmp. 135-136°C (Äthanol).

IR (KBr): C=C 1636, HC=CH out of plane 969 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 1.6-3.1 (m, 19 arom. H u. H_B), 4.61 (dd, J = 16.0 und 8.5 Hz, H_A), 7.0-7.5 und 8.15-8.5 (m, 3 Ring-H).

UV (Dekalin): λ_{max} = 259 (ε = 77 000), 385 nm (3 500).

(M 47) 2.991 mg Substanz, 10.280 mg CO₂, 1.610 mg H₂O.

C ₃₁ H ₂₄ (396,5)	Ber.	C	93.90	H	6.10
	Gef.	C	93.80	H	6.02

2,2-Diphenyl-1-[cis-2-(9-anthryl)-vinyl]-cyclopropan (31)

Gelbes Öl.

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 1.5-3.3 (m, 19 arom. H u. H_B), 4.52 (dd, J = 11.0 und 9.5 Hz, H_A), 8.0-9.0 (m, 3 Ring-H).

h. Mit 4-(trans-Styryl)-benzyliden-triphenylphosphoran

trans-4-Methylstilben (17): Darst. nach Lit. 45; IR- und UV-Spektrum belegen die trans-Konfiguration. Aus Äthanol farblose feine Schuppen vom Schmp. 117-119°C (Lit. 45: 120°C).

IR (KBr): HC=CH out of plane 970 cm⁻¹.

UV (Dioxan): λ_{max} = 312 nm (ε = 14 800).

¹H-NMR (CCl₄): τ = 2.4-2.95 (m, 9 arom. H), 3.00 (s, HC=CH), 7.68 (s, CH₃).

4-Brommethyl-trans-stilben (18): Man erhitzte 5.00 g 17 mit 4.65 g (26 mmol) N-Bromsuccinimid und 30 mg Azobisisobutyronitril in 30 ml CCl₄ 3.5 h unter Rückfluß, saugte noch warm vom abgeschiedenen Succinimid ab und ließ erkalten. Es kristallisierten 5.10 g (72%) 18 aus. Aus Petroläther (40-80°) farblose kleine Schuppen vom Schmp. 114-116°C (Lit. 46: 117-118°C)

¹H-NMR (CCl₄): τ = 2.25-2.9 (m, 9 arom. H) 2.96 (s, HC=CH), 5.55 (s, CH₂).

4(4-trans-Styryl-benzyl)-triphenyl-phosphoniumbromid (13): 3.84 g (14.0 mmol) 18 wurden mit 3.66 g (14.0 mmol) Triphenylphosphin in 100 ml abs. Xylol 14 h gekocht. Das Produkt

wurde aus Äthanol umkristallisiert, Ausb. 6.30 g (84%). Farblose Prismen vom Schmp. 297–299°C (Zers.).

(M 48) 3.076 mg Substanz, 8.335 mg CO₂, 1.480 mg H₂O.

[C₃₁H₂₈P]Br Ber. C 74.01 H 5.27

(535.5) Gef. C 73.95 H 5.38

WITTIG-Reaktion: 9.65 g (18.0 mmol) 13 wurden nach Variante E mit 1.00 g (4.52 mmol) 4 zur Reaktion gebracht. Das kristalline Rohprodukt nahm man in heißem Benzol/Äthanol auf und ließ langsam abkühlen; es kristallisierten 840 mg 32 vom Schmp. 115–123°C. Die Hälfte der Mutterlauge unterwarf man der PSC (20 Platten, Petroläther (40–80°)/Benzol 95:5 als Fließmittel, 3mal Entwickeln). Aus der oberen Hauptzone wurden 86 mg 32, aus der unteren 290 mg 25 gewonnen. Die Ausb., auf den Gesamtansatz umgerechnet, betrugen $840 + 2 \cdot 86 = 1.01$ g 32 und $2 \cdot 290 = 580$ mg 25, zusammen also 1.59 g (89%).

2,2-Diphenyl-1-[trans-2-(trans-4-stilbyl)-vinyl]-cyclopropan (25)

Farblose verfilzte Nadeln, Roh-Schmp. 141–145°C, Rein-Schmp. 144–145°C (Äthanol).

IR (KBr): C=C 1630, HC=CH out of plane 960 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.4–3.0 (m, 19 arom. H), 3.00 (s, 2 Vinyl-H- des Stilbenrestes), 3.48 (d, J = 16.0 Hz, H_B), 4.59 (dd, J = 16.0 und 9.0 Hz, H_A), 7.5–7.9 und 8.2–8.5 (m, 3 Ring-H).

UV (Dekalin): λ_{max} = 337.5 nm (ε = 25 000).

(M 50) 3.316 mg Substanz, 11.357 mg CO₂, 1.960 mg H₂O.

C₃₁H₂₆ (398.5) Ber. C 93.42 H 6.58

Gef. C 93.47 H 6.61

2,2-Diphenyl-1-[cis-2-(trans-4-stilbyl)-vinyl]-cyclopropan (32)

Kleine farblose Prismen, Roh-Schmp. 115–123°C, Rein-Schmp. 125–127°C (Äthanol),

IR (KBr): C=C 1630, HC=CH out of plane 962 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.3–2.9 (m, 19 arom. H), 2.85 (s, 2 Vinyl-H des Stilbenrestes), 3.61 (d, J = 11.0 Hz, H_B), 5.09 (dd, J = 11.0 und 10.0 Hz, H_A), 7.0–7.5 und 8.2–8.6 (m, 3 Ring-H).

(M 49) 3.859 mg Substanz, 13.185 mg CO₂, 2.210 mg H₂O.

C₃₁H₂₆ (398.5) Ber. C 93.42 H 6.58

Gef. C 93.25 H 6.41

B. Synthesen der optisch aktiven 2,2-Diphenyl-1-(cis- und trans-2-arylvinyl)-cyclopropane

Die Drehwerte der im folgenden aufgeführten optisch aktiven Substanzen sind durch den Ausdruck Gl. (21) definiert:

$$[\alpha]_D^{25} = \frac{100 \cdot (\text{beobachteter Drehwinkel})}{l \text{ (dm)} \cdot c \text{ (g/100 ccm)}} \quad \text{Gl. (21)}$$

Mit dem Gerät LEP ist nur eine Drehwinkelmessung bei 365, 405, 436, 546 und 578 nm möglich; die Extrapolation des Drehwinkels auf die Wellenlänge der Natrium-D-Linie erfolgte mit Gl. (22) (Lit. 94)

$$\alpha_D = \frac{\frac{\alpha_{578}}{\alpha_{546} - \alpha_{578}}}{\frac{\alpha_{578}}{\alpha_{546} - \alpha_{578}} + 1.3727} \cdot \alpha_{546} \quad \text{Gl. (22)}$$

1. Racematspaltung der 2,2-Diphenyl-cyclopropan-carbonsäure (I)

Nach WALBORSKY (Lit. 40) wurden 57.0 g (0.24 mol) 1 in 1.0 Ltr. Aceton gelöst und zu einer siedenden Lösung von 77.4 g (0.24 mol) Chinin (MERCK, zur Racematspaltung) in 3.5 Ltr. Aceton gegeben. Nach Abkühlen auf Raumtemp. und zweimonatigem Aufbewahren im Kühlschrank hatten sich noch keine Kristalle gebildet; erst das Versetzen einer Probe mit viel Petroläther und Reiben mit dem Glasstab lieferte die gewünschten Impfkristalle. Nach Animpfen schieden sich in zwei Tagen 57.6 g (86 %) des Salzes aus Chinin und (R)-(+)-1 vom Schmp. 184.5-189° ab; nach Umkristallisieren aus Aceton erhielt man 47.2 g (35 %) feine farblose Nadeln vom Schmp. 189.5-191°C und Drehwert $[\alpha]_D^{25} = 25.1^\circ$ (CHCl₃, 5 mg/ml). Zur Rückspaltung wurde das Salz in 150 ml Aceton suspendiert und durch Zugabe von 25 ml konz. Salzsäure eben gelöst; man rührte 15 min bei Raumtemp. und versetzte dann mit 1 Ltr. Wasser. Nach mehreren h im Kühlschrank hatten sich 20.7 g (R)-(+)-1 vom Schmp. 149-151° und Drehwert $[\alpha]_D^{25} = 226^\circ$ (CHCl₃, 30 mg/ml, $l = 1 \text{ dm}$, $\alpha_{546} = 8.27^\circ$, $\alpha_{578} = 7.12^\circ$) abgeschieden. Umkristallisieren der Säure aus hochsiedendem Petroläther änderte weder Schmp. noch Drehwert merklich.

Die vereinigten Aceton-Mutterlaugen wurden auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens einrotiert; die Rückspaltung des auskristallisierten Salzes lieferte unreines (S)-(-)-1 mit $[\alpha]_D^{25} = -165^\circ$ (CHCl_3 , 30 mg/ml), Ausb. 26.1 g. Dieses unreine (S)-(-)-1 (0.105 mol) wurde in 130 ml Aceton gelöst und mit der Lösung von 47.8 g (0.105 mol) wasserfreiem Brucin (FLUKA) in 200 ml Aceton vereinigt. Man hielt 1 h am Sieden, filtrierte, ließ abkühlen, impfte an und bewahrte im Kühlschrank auf; im Laufe mehrerer Wochen kristallisierten 34.5 g des Brucinsalzes von (S)-(-)-1 in großen farblosen Prismen vom Drehwert $[\alpha]_D^{25} = -78^\circ$ (CHCl_3 , 20 mg/ml). Die Rückspaltung gelang in gleicher Weise wie beim Chininsalz und ergab 12.3 g (S)-(-)-1 vom Schmp. $150-152^\circ\text{C}$ und dem Drehwert $[\alpha]_D^{25} = -231^\circ$ (CHCl_3 , 29.6 mg/ml, $l = 1 \text{ dm}$, $\alpha_{546} = 8.25^\circ$, $\alpha_{578} = 7.20^\circ$).

Die Ausb. betrugen also an optisch reinem (R)-(+)-1 72%, an optisch reinem (S)-(-)-1 44%, jeweils bezogen auf die Gesamtmengen im eingesetzten racemischen 1. Chinin und Brucin ließen sich zu 70 bzw. 55% aus den salzsauren Mutterlaugen zurückgewinnen, indem man mit konz. Ammoniak alkalisch machte und mit Chloroform auszog. Nach Lit. 40 betrug die Ausb. an (+)-1 54%, nach Lit. 29 erhielt man 72% (R)-(+)-1 und 54% (S)-(-)-1; die Drehwerte sind innerhalb der Fehlergrenzen dieselben.

2. (R)-(+)-2,2-Diphenylcyclopropan-aldehyd (R)-(+)-4

Man führte (R)-(+)-1 über das nicht isolierte Chlorid in das Aziridid über und reduzierte dieses mit Lithiumalanat zum Aldehyd (R)-(+)-4; Methodik und Ausbeute entsprachen dem in XI. A. 2a geschilderten Versuch.

10.0 g (42.0 mmol) (R)-(+)-1 wurden mit 50 ml Thionylchlorid und 10 Tropfen Dimethylformamid ins kristalline Säurechlorid umgewandelt, das mit 1.81 g (42.0 mmol) Aziridin und 4.24 g (42.0 mmol) Triäthylamin versetzt wurde; die nach dem Abfiltrieren des Triäthylammoniumchlorids erhaltene äther. Aziridid-Lösung reduzierte man mit 23 ml 0.55 M äther. Lithiumalanat. Der nach Hydrolyse erhaltene Rohaldehyd wurde nicht destilliert, sondern unmittelbar durch PSC (25 Platten, Petroläther (40-80%)/Äther 7:1 als Fließmittel, einmaliges Entwickeln) gereinigt. Elution der Hauptzone mit Äther und Abrotieren des Lösungsmittels ergaben 4.05 g (43%) (R)-(+)-2,2-Diphenyl-cyclopropan-aldehyd, (R)-(+)-4, der alsbald kristallin erstarrte und Roh-Schmp. $45-50^\circ$ zeigte. Nach Tieftemp.-Kristallisation aus Äther schmolzen die kleinen farblosen Prismen bei $52-54^\circ\text{C}$. $[\alpha]_D^{25} = +150.5^\circ$ (CHCl_3 , 31.6 mg/ml, $l = 1 \text{ dm}$, $\alpha_{546} = 6.02^\circ$, $\alpha_{578} = 5.15^\circ$). NMR-Spektrum (CDCl_3) und R_F -Wert stimmen mit denen des rac. Produkts überein.

(R)-(+)-2,2-Diphenyl-cyclopropanaldehyd-[2,4-dinitro-phenylhydrazon]

Lange verfilzte rotorange Nadeln vom Schmp. 182-183°C (Äthanol/Essigester);

$[\alpha]_D^{25} = +152^{\circ}$ (Dioxan, 2.10 mg/ml, $l = 1$ dm, $\alpha_{546} = 0.55^{\circ}$, $\alpha_{578} = 0.36^{\circ}$).

IR (KBr) identisch mit dem des rac. Produktes.

3. WITTIG-Olefinierungen des (R)-(+)-2,2-Diphenyl-cyclopropan-aldehyds R-(+)-4

a. Mit Benzyliden-triphenylphosphoran

Die Synthese erfolgte wie für die rac. Verbindungen. 3.00 g (13.6 mmol) (R)-(+)-4 wurden nach Variante A olefiniert; 1/5 des Rohproduktes wurde durch PSC aufgearbeitet (10 Kieselgel-Platten, Petroläther (40-80°) als Fließmittel, 6mal Entwickeln). Man isolierte 493 mg (S)-(-)-6 aus der oberen, 312 mg (S)-(+)-5 aus der unteren Hauptzone. Die Ausb. betrugen für den Gesamtansatz 2.46 g (S)-(-)-6 und 1.57 (S)-(+)-5, zusammen 4.03 g (93%).

(S)-(+)-2,2-Diphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan (S)-(+)-5

Kleine farblose Prismen, Roh-Schmp. 75-82°, Rein-Schmp. 85-86° (Äthanol). $[\alpha]_D^{25} = +340^{\circ}$ (Dekalin, 8.6 mg/ml, $\alpha_{546} = 1.83^{\circ}$, $\alpha_{578} = 1.55^{\circ}$, $l = 0.5$ dm). NMR-Spektrum und R_F -Wert sind identisch mit denen des Racemates.

(S)-(-)-2,2-Diphenyl-1-(cis-styryl)-cyclopropan (S)-(-)-6

Blaßgelbes Öl. $[\alpha]_D^{25} = -232^{\circ}$ (Dekalin, 24.8 mg/ml, $l = 1$ dm, $\alpha_{546} = -7.20^{\circ}$, $\alpha_{578} = -6.13^{\circ}$). NMR-Spektrum und R_F -Wert sind mit denen von rac. 6 identisch.

b. Mit 4-Nitrobenzyliden-triphenylphosphoran

2.00 g (9.04 mmol) nicht gereinigtes (R)-(+)-4, dessen Gehalt durch Aufarbeitung eines aliquoten Teils bestimmt wurde, setzte man nach Variante E um. Ein Drittel des Rohproduktes wurde durch PSC (20 Platten, Petroläther (40-80°)/Äther 97:3 als Fließmittel, 5mal Entwickeln) aufgetrennt. Man erhielt 0.618 g (S)-(-)-26 und 0.187 g (S)-(+)-19 mit Roh-Schmp. 94-98°C aus der oberen bzw. unteren Hauptzone. Auf den Gesamtansatz umgerechnet, betrug die Ausb. also 1.85 g (S)-(-)-26 und 9.56 g (S)-(+)-19, zusammen 2.41 g (78%).

(S)-(+)-2,2-Diphenyl-1-(trans-4-nitrostyryl)-cyclopropan (S)-(+)-19

Kleine blaßgelbe Nadeln, Schmp. 99-101°C aus Äthanol. $[\alpha]_D^{25} = +191^{\circ}$ (Dekalin, 6.7 mg/ml, $l = 0.5$ dm, $\alpha_{546} = 0.82^{\circ}$, $\alpha_{578} = 0.68^{\circ}$). NMR-Spektrum und R_F -Wert identisch mit denen von 19.

(S)-(-)-2,2-Diphenyl-1-(cis-4-nitrostyryl)-cyclopropan (S)-(-)-26

Verfilzte blaßgelbe Nadelbüschel aus Äthanol, Schmp. 91-93°. $[\alpha]_D^{25} = -361^{\circ}$ (Dekalin, 13.4 mg/ml, $l = 0.5$ dm, $\alpha_{546} = -3.09^{\circ}$, $\alpha_{578} = -2.56^{\circ}$). NMR-Spektrum und R_F -Wert identisch mit denen von 26.

c. Mit 4-Methylbenzyliden-triphenylphosphoran

1.00 g (4.52 mmol) reines (R)-(+)-4 wurden nach Variante E olefiniert; das Rohprodukt trennte man durch PSC (20 Platten, Petroläther (40-80°) als Fließmittel, 5mal Entwickeln). Man gewann 0.445 g (S)-(-)-27 aus der oberen und 0.165 g (S)-(+)-20 mit Roh-Schmp. 70-75°C aus der unteren Hauptzone, zusammen 0.610 g (44%).

(S)-(+)-2,2-Diphenyl-1-(trans-4-methylstyryl)-cyclopropan (S)-(+)-20

Farblose Nadelbüschel aus Äthanol, Schmp. 76-78°C. $[\alpha]_D^{25} = +268^{\circ}$ (Dekalin, 12.5 mg/ml, $l = 0.5$ dm, $\alpha_{546} = 2.10^{\circ}$, $\alpha_{578} = 1.77^{\circ}$). In NMR-Spektrum und R_F -Wert identisch mit 20.

(S)-(-)-2,2-Diphenyl-1-(cis-4-methylstyryl)-cyclopropan (S)-(-)-27

Farbloses Öl, das durch zweimalige PSC gereinigt wurde; das NMR-Spektrum zeigte keine Fremdbanden und ist mit dem von 27 identisch. $[\alpha]_D^{25} = -346^{\circ}$ (Dekalin, 33.9 mg/ml, $l = 0.5$ dm, $\alpha_{546} = -7.24^{\circ}$, $\alpha_{578} = -6.14^{\circ}$).

d. Mit 3-Chlorbenzyliden-triphenylphosphoran

1.00 g (4.52 mmol) reines (R)-(+)-4 wurden nach Variante A olefiniert; das Rohprodukt trennte man durch PSC auf (20 Platten, Petroläther (40-80°) als Fließmittel, 4mal Entwickeln). Aus der oberen Hauptzone isolierte man 439 mg (S)-(-)-28 mit Roh-Schmp. 45-51°C und aus der unteren 311 mg (S)-(+)-21 mit Roh-Schmp. 95-99°C, zusammen 750 mg (50%).

(S)-(+)-2,2-Diphenyl-1-(trans-3-chlorstyryl)-cyclopropan (S)-(+)-21

Aus Äthanol feine farblose Nadelchen, Schmp. 100-102°C. $[\alpha]_D^{25} = 334^{\circ}$ (Dekalin, 11.2 mg/ml, $l = 0.5$ dm, $\alpha_{546} = 2.20^{\circ}$, $\alpha_{578} = 1.95^{\circ}$). In NMR-Spektrum und R_F -Wert identisch mit 21.

(S)-(-)-2,2-Diphenyl-1-(cis-3-chlorstyryl)-cyclopropan (S)-(-)-28

Farblose Nadelchen mit Schmp. 54.5-56.5°C (Äthanol). $[\alpha]_D^{25} = -324^{\circ}$ (Dekalin, 16.2 mg/ml, $l = 0.5$ dm, $\alpha_{546} = -3.27^{\circ}$, $\alpha_{578} = -2.78^{\circ}$). In NMR-Spektrum und R_F -Wert identisch mit 28.

e. Mit 4-Methoxybenzyliden-triphenylphosphoran

1.00 g (4.52 mmol) reines (+)-4 wurden nach Variante A olefiniert; das Rohprodukt wurde wie üblich schichtchromatographiert (20 Platten, Petroläther (40-80°)/Äther 98:2 als Fließmittel, 5mal Entwickeln). Man erhielt 383 mg (S)-(-)-29 und 212 mg (S)-(+)-22 mit Roh-Schmp. 70-76° aus der oberen bzw. unteren Hauptzone, zusammen 595 mg (40%).

(S)-(+)-2,2-Diphenyl-1-(trans-4-methoxystyryl)-cyclopropan (S)-(+)-22

Aus Äthanol farblose Nadelchen, Schmp. 76.5-78.5°C. $[\alpha]_D^{25} = +290^\circ$ (Dekalin, 13.2 mg/ml, $l = 0.5$ dm, $\alpha_{546} = 2.40^\circ$, $\alpha_{578} = 2.02^\circ$). In NMR-Spektrum und R_F -Wert identisch mit 22.

(S)-(-)-2,2-Diphenyl-1-(cis-4-methoxystyryl)-cyclopropan (S)-(-)-29

Farbloses Öl, das durch 2mal PSC gereinigt wurde; im NMR-Spektrum waren keine Fremdbanden sichtbar. $[\alpha]_D^{25} = -323^\circ$ (Dekalin, 20.6 mg/ml, $l = 0.5$ dm, $\alpha_{546} = -4.11^\circ$, $\alpha_{578} = -3.48^\circ$). In NMR-Spektrum und R_F -Wert identisch mit 29.

f. Mit 1-Naphthylmethylen-triphenylphosphoran

1.00 g (4.52 mmol) reines (+)-4 wurden nach Variante E olefiniert; das Rohprodukt wurde durch fraktionierte Kristallisation aufgetrennt. Beim Anreiben mit Petroläther (40-80°) kristallisierte das unlösliche Triphenylphosphin-oxid aus; die Mutterlauge schied beim langsamen Eindunsten im Kühlschrank 752 mg (S)-(-)-30 mit Roh-Schmp. 80-85° ab. Man saugte ab und stellte das Filtrat erneut in den Kühlschrank; nun kristallisierten 380 mg (S)-(+)-23 mit Roh-Schmp. 109-113°. Die Mutterlauge wurde nicht weiter aufgearbeitet, so daß die isolierte Ausb. von 1.13 g (72%) unter dem wahren Wert liegt.

(S)-(+)-2,2-Diphenyl-1-[trans-2-(1-naphthyl)-vinyl]-cyclopropan (S)-(+)-23

Aus Äthanol verfilzte farblose Nadelbüschel, Schmp. 112-114°C. $[\alpha]_D^{25} = +215^\circ$ (Dekalin, 0.74 mg/ml, $l = 0.5$ dm, $\alpha_{546} = 1.01^\circ$, $\alpha_{578} = 0.84^\circ$). In NMR-Spektrum und R_F -Wert identisch mit 23.

(S)-(-)-2,2-Diphenyl-1-[cis-2-(1-naphthyl)-vinyl]-cyclopropan (S)-(-)-30

Aus Äthanol farblose glitzernde Nadelchen vom Schmp. 86-88°C. $[\alpha]_D^{25} = -224^\circ$ (Dekalin, 0.98 mg/ml, $l = 0.5$ dm, $\alpha_{546} = -1.45^\circ$, $\alpha_{578} = -1.17^\circ$). In NMR-Spektrum und R_F -Wert identisch mit 30.

g. Mit 9-Anthrylmethylen-triphenylphosphoran

1.00 g (4.52 mmol) reines (+)-4 wurden nach Variante B umgesetzt; 1/4 des Rohpro-

duktes wurde durch PSC aufgearbeitet (20 Platten, Petroläther (40-80°)/Benzol 9:1 als Fließmittel, 3mal Entwickeln). Die obere Hauptzone ergab 255 mg (S)-(-)-31, die untere 102 mg (S)-(+)-24, auf den gesamten Ansatz berechnet 1.43 g (79%) Ausb.

(S)-(+)-2,2-Diphenyl-1-[trans-2-(9-anthryl)-vinyl]-cyclopropan (S)-(+)-24

Gelbes Öl, das durch 2malige PSC gereinigt wurde; das NMR-Spektrum war ohne Fremdbanden und stimmt mit dem von 24 überein. $[\alpha]_D^{25} = +71^0$ (Dekalin, 16.0 mg/ml, $l = 0.5$ dm, $\alpha_{546} = 0.72^0$, $\alpha_{578} = 0.60$).

(S)-(-)-2,2-Diphenyl-1-[cis-2-(9-anthryl)-vinyl]-cyclopropan (S)-(-)-31

Gelbes Öl, das wie oben gereinigt wurde; im NMR-Spektrum keine Fremdbanden erkennbar. $[\alpha]_D^{25} = -87^0$ (Dekalin, 40.0 mg/ml, $l = 0.5$ dm, $\alpha_{546} = -2.27^0$, $\alpha_{578} = -1.85^0$). NMR-Spektrum und R_F -Wert waren mit denen von 31 identisch.

h. Mit 4-(trans-Styryl)-benzyliden-triphenylphosphoran

Man olefinierte 1.00 g (4.52 mmol) reines (+)-4 nach Variante E. Aus dem Kristallgemisch löste man das Triphenylphosphin-oxid mit kaltem Äthanol heraus und trennte den verbliebenen Rückstand durch PSC (1/4 des Gesamtgemisches auf 20 Platten, Petroläther (40-80°)/Benzol 9:1 als Fließmittel, 3mal Entwickeln). Die obere Hauptzone lieferte 252 mg (S)-(-)-32 mit Roh-Schmp. 120-125⁰, die untere 156 mg (S)-(+)-25 mit Roh-Schmp. 143-148⁰; Gesamtausbe. 1.63 g (91%).

(S)-(+)-2,2-Diphenyl-1-[trans-2-(4-trans-stilbyl)-vinyl]-cyclopropan (S)-(+)-25

Farblose Schuppen mit Schmp. 148-150⁰C (Äthanol). $[\alpha]_D^{25} = +304^0$ (Dekalin, 0.46 mg/ml, $l = 0.5$ dm, $\alpha_{546} = 0.91^0$, $\alpha_{578} = 0.75^0$). NMR-Spektrum und R_F -Wert sind identisch mit denen von 25.

(S)-(-)-2,2-Diphenyl-1-[cis-2-(4-trans-stilbyl)-vinyl]-cyclopropan (S)-(-)-32

Aus Äthanol farblose Blättchen, Schmp. 128-130⁰C. $[\alpha]_D^{25} = -543^0$ (Dekalin, 0.68 mg/ml, $l = 0.5$ dm, $\alpha_{546} = -2.37^0$, $\alpha_{578} = -1.96^0$). In NMR-Spektrum und R_F -Wert identisch mit 32.

C. Qualitative Untersuchung der Racemisierung der optisch aktiven 2,2-Diphenyl-1-(cis- und trans-2-arylviny)-cyclopropane

Das allgemeine Verfahren sei am Beispiel des (S)-(-)-2,2-Diphenyl-1-(cis-styryl)-cyclopropan (S)-(-)-6 geschildert.

158 mg (S)-(-)-6 wurden in 5 ml Dekalin gelöst; der bei 436 nm im 0.5 dm-Rohr abgelesene Drehwinkel der Lösung betrug -12.27⁰. Man schmolz die Probe in eine Ampulle unter Stickstoff ein und erhitzte sie im Thermostaten auf 130.0⁰C; von Zeit zu Zeit ent-

nahm man sie wieder und bestimmte den Drehwert der Lösung. Dieser betrug zum Beispiel nach 30 min -8.18° , nach 60,5 min -5.43° , nach 100 min -3.10° und ging im Verlauf von 9 h auf den Wert von ungefähr null zurück. Das Lösungsmittel wurde dann bei $50^{\circ}\text{C}/0.001$ Torr abgedampft; den Rückstand nahm man in CDCl_3 auf. Das NMR-Spektrum der Probe zeigte gegenüber dem von 6 keinerlei Veränderungen; nach dem Abrotieren des CDCl_3 erhielt man durch Anreiben und Waschen des Kristallisats mit wenig kaltem Äthanol 145 mg 6 (92%) vom Schmp. $84-88^{\circ}\text{C}$. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Äthanol ergab der Misch-Schmp. mit reinem 6 ($88-89^{\circ}\text{C}$) keine Depression.

Die anderen 2,2-Diphenyl-1-(cis-2-arylvinyl)-cyclopropane wurden bei 130.0°C , die entsprechenden trans-Verbindungen bei 120.0°C in Dekalin racemisiert. Ausb. und Reinheitsgrad der anfallenden Racemate entsprachen dem oben geschilderten Beispiel. 31 fiel als einziges System ölig an und wurde durch NMR-Spektrum und R_F -Wert charakterisiert; auch hier wurde die Einheitlichkeit der Reaktion sichergestellt.

D. Ringerweiterung der 2,2-Diphenyl-1-(trans-2-arylvinyl)-cyclopropane
zu 3-Aryl-4,4-diphenyl-cyclopenten

Allgemeine Vorschrift

Man schmolz die Substanz unter Stickstoff in eine Ampulle ein und erhitze ohne Lösungsmittel 1,5 h auf 200°C ; dann nahm man vom Rohprodukt ein NMR-Spektrum auf und kristallisierte, soweit möglich, aus Äthanol um.

3,4,4-Triphenyl-cyclopenten (60)

a. 2.02 g (6.9 mmol) 5 ergaben nach Destillation bei $170^{\circ}\text{C}/0.001$ Torr 1.83 g (91%) 60 vom Roh-Schmp. $64-67^{\circ}\text{C}$; das NMR-Spektrum war frei von Fremdbanden. Nach Umkristallisieren aus Äthanol feine farblose Schuppen vom Schmp. $68-69^{\circ}\text{C}$. (Spektrale Daten und CH-Analyse finden sich bei OHTA (Lit. 30), dort Ausb. 93%, Schmp. $68-70^{\circ}\text{C}$). ^1H -NMR-Spektrum siehe Abb. 8.

b. Man thermolysierte 111.0 mg (0.375 mmol) (+)-5 in der üblichen Weise und erhielt 105.0 mg (95%) 60 vom Drehwert (Dekalin, 25.2 mg/ml) $\alpha = 0.01^{\circ}$. Die Identität von 60 folgte aus dem Misch-Schmp.

c. Man löste 160 mg 5 in 0.6 ml Dekalin, schmolz die Lösung in ein NMR-Röhrchen ein und erhitze die Probe im Thermostaten auf 180°C ; alle fünf Minuten wurde das Röhrchen entnommen, man nahm ein NMR-Spektrum im Bereich der olefinischen Protonen auf; Bei sweep width 100 Hz erschienen nur die das Vorliegen von 5 und 60

beweisenden Signale.

MS (70 eV, 8 kV, 50°C), vgl. Abb. 9 (Lit. 55): $m/e = 296$ (M^+), 218 ($M-C_6H_5$), 205 ($M-C_6H_5-CH_2$), 192 ($M-C_6H_5-CH=CH_2$), 178 ($M-C_6H_5-CH_2-CH=CH_2$), 165 ($M-C_6H_5-CH_2-CH=CH-CH_2$, Fluorenyl⁺), 115 (Indenyl⁺), 91 (Tropylum-Kation), 77 ($C_6H_5^+$).

Die Einheitlichkeit der Ringerweiterung 5 $\rightarrow$ 60 wurde auch durch NMR-Untersuchung unter Verwendung eines mitgeführten Standards überprüft. Man erhitzte 126.4 mg 5 in 10 ml Dekalin 8 h unter Stickstoff auf 170°C, destillierte das Lösungsmittel dann bei 100°C/0.001 Torr ab und fügte zum Rückstand 57.1 mg o-Methoxybenzoesäure; das in Benzol aufgenommene NMR-Spektrum des Gemisches gestattete anhand der Methylenprotonen von 60 und der Methoxygruppe des Standards die Ermittlung der Ausb. für die Ringerweiterung zu 94%.

3-(4-Nitrophenyl)-4,4-diphenyl-cyclopenten (62)

Aus 217 mg (0.64 mmol) 19 erhielt man nach Destillation bei 190°C/0.001 Torr 200 mg (92%) 62, dessen NMR-Spektrum keine Fremdbanden zeigte; nach Anreiben mit Äthanol kleine gelbbraune Prismen, Roh-Schmp. 80-84°C, Rein-Schmp. 84-86°C (Äthanol).

IR (Dekalin): NO_2 1525, 1345 cm^{-1} .

¹H-NMR ($CDCl_3$): $\tau = 2.0-3.3$ (m, 14 arom. H), 3.98 (s, 2 Vinyl-H), 5.13 (s, 3-H), AB-Spektrum bei 6.36 und 7.23 ($J = 16.0$ Hz, 5- CH_2).

UV (Dekalin): $\lambda_{max} = 274$ nm ($\epsilon = 5760$).

(M 30/31) 3.526 mg Substanz, 10.492 mg CO_2 , 1.780 mg H_2O ;
4.644 mg Substanz, 0.177 ccm N_2 bei 25° und 724 Torr.

$C_{23}H_{19}NO_2$ (341.4)	Ber.	C	80.91	H	5.61	N	4.10
	Gef.	C	81.20	H	5.65	N	4.15

3-(4-Methylphenyl)-4,4-diphenyl-cyclopenten (63)

Aus 123 mg 20 (0.40 mmol) erhielt man nach Destillation bei 140°C/0.001 Torr 114 mg (93%) 63, dessen NMR-Spektrum keine Fremdbanden aufwies; durch Anreiben mit Äthanol kleine farblose Prismen vom Roh-Schmp. 55-59°C und Rein-Schmp. 59-61°C (Äthanol).

¹H-NMR ($CDCl_3$): $\tau = 2.55-3.3$ (m, 14 arom. H), 4.05 (s, 2 Vinyl-H), 5.25 (s, 3-H), AB-Spektrum bei 6.36 und 7.25 ($J = 16$ Hz, 5- CH_2), 7.87 (s, CH_3).

UV (Dekalin): $\lambda_{max} = 265$ nm ($\epsilon = 835$).

IR (KBr): CH_3 1440 cm^{-1} .

(M 33) 3.410 mg Substanz, 11.600 mg CO₂, 2.130 mg H₂O.

C ₂₄ H ₂₂ (310.4)	Ber.	C	92.86	H	7.14
	Gef.	C	92.84	H	6.99

3-(3-Chlorphenyl)-4,4-diphenyl-cyclopenten (64)

212 mg 21 (0.64 mmol) lieferten nach Destillation bei 160°C/0.001 Torr 194 mg (93%) 64 mit einem NMR-Spektrum ohne Fremdbanden. Klares blaßgelbes Öl.

IR (Dekalin): C-Cl (γ) 750 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.5-3.5 (m, 14 arom. H), 4.10 (s, 2 Vinyl-H), 5.33 (s, 3-H), AB-Spektrum bei 6.40 und 7.31 (J = 16 Hz, 5-CH₂).

UV (Dekalin): $\lambda_{\max}$ = 261 nm (ϵ = 2 540).

(M 32) 3.339 mg Substanz, 10.260 mg CO₂, 1.720 mg H₂O.

C ₂₃ H ₁₉ Cl (330.9)	Ber.	C	83.49	H	5.79
	Gef.	C	83.86	H	5.76

3-(4-Methoxyphenyl)-4,4-diphenyl-cyclopenten (65)

Aus 130 mg (0.35 mmol) 22 erhielt man nach Destillation bei 150°C/0.001 Torr 117 mg (90%) 65, dessen NMR-Spektrum keine Fremdbanden aufwies. Aus Äthanol kleine farblose glitzernde Prismen vom Roh-Schmp. 94-96°C (nach Sintern) und Rein-Schmp. 99-101°C.

IR (KBr): =C-O-C 1265, 1030 cm⁻¹.

¹H-NMR(CDCl₃): τ = 2.5-3.6 (m, 14 arom. H), 4.05 (s, 2 Vinyl-H), 5.29 (s, 3-H), 6.37 (s, O-CH₃), AB-Spektrum bei 6.42 und 7.26 (J = 16 Hz, 5-CH₂).

UV (Dekalin): $\lambda_{\max}$ = 279 nm (ϵ = 1 702).

(M 34) 3.588 mg Substanz, 11.645 mg CO₂, 2.200 mg H₂O.

C ₂₄ H ₂₂ O (326.4)	Ber.	C	88.31	H	6.79
	Gef.	C	88.57	H	6.86

3-(1-Naphthyl)-4,4-diphenyl-cyclopenten (66)

61 mg (0.17 mmol) 23 ergaben nach Anreiben mit Äthanol 57 mg (94%) 66 mit einem Protonenresonanz-Spektrum ohne Fremdbanden und Schmp. 130-134°C. Nach Umkristallisieren aus Äthanol farblose schimmernde Blättchen vom Schmp. 135-136°C.

IR (KBr): arom. C=C 1490, 1595 cm⁻¹.

¹H-NMR(CDCl₃): τ = 1.7-3.4 (m, 17 arom. H), 4.00 (s, 2 Vinyl-H), 4.40 (s, 3-H),

AB-Spektrum bei 6.20 und 7.26 ($J = 16$ Hz, 5-CH₂).

UV (Dekalin): $\lambda_{\max} = 287$ nm ($\epsilon = 2800$), Schultern bei 276 und 299 nm.

(M 51) 3.100 mg Substanz, 10.650 mg CO₂, 1.750 mg H₂O.

C ₂₇ H ₂₂ (346.5)	Ber.	C	93.60	H	6.40
---	------	---	-------	---	------

Gef.	C	93.76	H	6.32
------	---	-------	---	------

3-(9-Anthryl)-4,4-diphenyl-cyclopenten (67)

Abweichend von der normalen Vorschrift erhitzte man 112 mg 24 (0.28 mmol) in 2.0 ml Dioxan unter Stickstoff in einer dickwandigen Ampulle 14 h auf 160°C. Nach Abrotieren des Lösungsmittels und Anreiben mit Äthanol 104 mg (93%) 67 mit einem NMR-Spektrum ohne Fremdbanden und Rohschmp. 130-133°C. Umkristallisieren aus Äthanol lieferte blaßgelbe schimmernde Blättchen mit Schmp. 135-137°C.

IR (KBr): C=C 1620 cm⁻¹.

¹H-NMR(CDCl₃): $\tau = 1.5-3.7$ (m, 19 arom. H und 3-H), 3.90 (s, 2 Vinyl-H), AB-Spektrum bei 5.79 und 6.95 ($J = 17$ Hz, 5 CH₂).

UV (Dekalin): $\lambda_{\max} = 261$ nm ($\epsilon = 40\,000$), 352 (2 200), 370 (4 000), 391 (3 700).

(M 52) 3.800 mg Substanz, 13.066 mg CO₂, 2.070 mg H₂O.

C ₃₁ H ₂₄ (396.5)	Ber.	C	93.90	H	6.10
---	------	---	-------	---	------

Gef.	C	93.84	H	6.10
------	---	-------	---	------

3-(4-trans-Stilbyl)-4,4-diphenyl-cyclopenten (68)

Aus 82 mg (0.21 mmol) 25 erhielt man nach Anreiben mit Äthanol 79.5 mg (96%) 68 mit einem NMR-Spektrum ohne Fremdbanden und Schmp. 112-117°C. Nach Umkristallisieren aus Äthanol kleine farblose glitzernde Prismen vom Schmp. 115-117°C.

IR (KBr): Vinyl-trans-HC=CH der Stilbyl-Gruppe 960 cm⁻¹.

¹H-NMR(CDCl₃): $\tau = 2.4-3.3$ (m, 19 arom. H und 2 Vinyl-H der Stilbyl-Gruppe), 4.00 (s, 1- und 2-H), 5.22 (s, 3-H), AB-System bei 6.40 und 7.22 ($J = 16$ Hz, 5-CH₂).

UV (Dekalin): $\lambda_{\max} = 302$ nm ($\epsilon = 16\,000$), 316 (17 000), Schulter bei 330 nm.

(M 53) 2.768 mg Substanz, 9.482 mg CO₂, 1.600 mg H₂O.

C ₃₁ H ₂₆ (398.5)	Ber.	C	93.42	H	6.58
---	------	---	-------	---	------

Gef.	C	93.49	H	6.47
------	---	-------	---	------

E. Thermolyse der 2,2-Diphenyl-1-(cis-2-arylvinyl)-cyclopropane

Allgemeines Verfahren

Die Substanzen wurden ohne Lösungsmittel unter Stickstoff in eine Ampulle eingeschmolzen und 1.5 h auf 200°C erhitzt; dann nahm man ein NMR-Spektrum des Rohprodukts auf und kristallisierte es aus Äthanol. Man erhielt ausnahmslos dieselben Produkte wie bei der Thermolyse der entsprechenden 2,2-Diphenyl-1-(trans-2-arylvinyl)-cyclopropane, wie aus dem Vergleich der Spektren und, soweit möglich, aus dem Misch-Schmp. hervorging. In den NMR-Spektren der Rohprodukte wurden in keinem Fall Fremdbanden festgestellt.

2,2-Diphenyl-1-(cis-styryl)-cyclopropan (6)

- a. 173 mg (0.59 mmol) 6 ergaben 171 mg (99%) 3,4,4-Triphenyl-cyclopenten (60) vom Roh-Schmp. 65-68°C (Rein-Schmp. 66-68°C).
- b. Man löste 166 mg 6 in 0.6 ml Dekalin, schmolz unter Stickstoff in ein NMR-Röhrchen ein und erhitze im Thermostaten auf 180.0°C. Alle zehn Minuten unterbrach man und nahm ein auf sweep width 100 Hz gedehntes NMR-Spektrum im Bereich der olefinischen Protonen auf; es erschienen die Signale von 6, 5 und 60.

2,2-Diphenyl-1-(cis-4-nitrostyryl)-cyclopropan (26)

Aus 217 mg (0.64 mmol) 26 erhielt man 207 mg (95%) 3-(4-Nitrophenyl)-4,4-diphenyl-cyclopenten (62) vom Roh-Schmp. 81-85°C (Rein-Schmp. 84-86°C).

2,2-Diphenyl-1-(cis-4-methylstyryl)-cyclopropan (27)

210 mg (0.68 mmol) 27 lieferten 201 mg (96%) 3-(4-Methylphenyl)-4,4-diphenyl-cyclopenten 63 vom Roh-Schmp. 55-59°C (Rein-Schmp. 59-61°C).

2,2-Diphenyl-1-(cis-3-chlorstyryl)-cyclopropan (28)

233 mg (0.71 mmol) 28 gingen über in 226 mg (97%) 3-(3-Chlorphenyl)-4,4-diphenyl-cyclopenten (64).

2,2-Diphenyl-1-(cis-4-methoxystyryl)-cyclopropan (29)

209 mg (0.64 mmol) 29 ergaben 202 mg (97%) 3-(4-Methoxyphenyl)-4,4-diphenyl-cyclopenten (65) vom Roh-Schmp. 95-98°C (Rein-Schmp. 99-101°C).

2,2-Diphenyl-1-[cis-2-(4-trans-stilbyl)-vinyl]-cyclopropan (32)

325 mg (0.82 mmol) 32 erbrachten 311 mg (96%) 68 vom Roh-Schmp. 113-117°C (Rein-Schmp. 115-117°C).

X. Synthese und Thermolyse der 1,2-Diphenyl-1-(cis- und trans-2-arylvinyl)-cyclopropane

A. Synthese der cis-1,2-Diphenyl-1-(cis- und trans-2-arylvinyl)-cyclopropane

1. cis-1,2-Diphenyl-cyclopropan-aldehyd (39)

Man benutzte das in IX. A. 2a beschriebene Verfahren nach BROWN und TSUKAMOTO (Lit. 39). 10,0 g (42 mmol) 33 wurden mit 50 ml Thionylchlorid (MERCK zur Synthese) und 10 Tropfen Dimethylformamid versetzt und über Nacht bei Raumtemp. unter Feuchtigkeitsausschluß aufbewahrt. Man entfernte das überschüss. Thionylchlorid im Wasserstrahlvak. und erhielt cis-1,2-Diphenyl-cyclopropan-carbonsäure-chlorid (35) als kristallinen Rückstand, der in abs. Äther aufgenommen und nach Abdekantieren von wenig Säureanhydrid unter Rühren und Stickstoffatmosphäre zu einem auf -25°C gekühlten Gemisch von 1,81 g (42 mmol) trockenem Aziridin (SCHUCHARDT) und 4,24 g (42 mmol) trockenem Triäthylamin (MERCK) in 100 ml abs. Äther getropft wurde. Nach 2 h bei -10°C filtrierte man unter Stickstoff vom ausgeschiedenen Triäthylammoniumchlorid ab und versetzte die äther. Lösung des Carbonsäureaziridids 37 unter Rühren und Stickstoffatmosphäre bei 0°C rasch mit 23 ml 0,55 M äther. Lithiumalanat (12,6 mmol). Man rührte noch 2 h bei derselben Temp., hydrolysierte dann mit 2 N H_2SO_4 , trennte die Ätherphase ab und arbeitete wie üblich auf. Bei $120-130^{\circ}\text{C}/0,001$ Torr gingen 6,65 g (72%) 39 in Form einer wachsähnlichen Kristallmasse vom Schmp. $58-64^{\circ}\text{C}$ über. Nach Tieftemp.-Kristallisation aus Äthanol ergaben sich kleine farblose Prismen vom Schmp. $65-66^{\circ}\text{C}$.

IR (KBr): $\text{C}=\text{O}$ 1705 cm^{-1} (breit).

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\tau = 0,41$ (s, CHO), 2,6-3,5 (m, 10 arom. H), ABX-Spektrum 6,8-7,2 und 7,7-8,1 (m, 1+2 Ring-H).

(M 14) 4.043 mg Substanz, 12.823 mg CO_2 , 2.260 mg H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}$ (222.3) Ber. C 86,45 H 6,35

Gef. C 86,56 H 6,26

Semicarbazon von 39: Farblose kleine Prismen vom Schmp. $159-161^{\circ}\text{C}$ (Äthanol).

(M 15) 3.248 mg Substanz, 8,690 mg CO_2 , 1,790 mg H_2O ;

(M 16) 2,681 mg Substanz, 0,368 ccm N_2 bei 26° und 727 Torr.

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$ (279.3) Ber. C 73,09 H 6,13 N 15,04

Gef. C 73,02 H 6,17 N 14,99

2. WITTIG-Olefinierungen des cis-1,2-Diphenyl-cyclopropan-aldehyds (39)

a. Mit Benzyliden-triphenylphosphoran

3.00 g (13.6 mmol) 39 wurden nach der in IX. A.4a beschriebenen Variante E olefiniert. Ein Drittel des erhaltenen Rohprodukts trennte man durch PSC (20 Platten, Petroläther (40-80°) als Fließmittel, 4mal Entwickeln). Die obere Hauptzone lieferte 731 mg 43, die untere 379 mg 41; die auf den Gesamtansatz berechnete Olefinausb. betrug also 3.30 g (82%). Ein mit 350 mg 39 durchgeführter Ansatz nach Variante A erbrachte 235 mg (50%) Olefin im Verhältnis 43:41 = 1.3.

cis-1,2-Diphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan (41)

Kleine farblose Prismen, Roh-Schmp. 74-77°C nach Sintern ab 72°C, Rein-Schmp. 79-80° (Äthanol).

IR (KBr): C=C 1630, HC=CH out of plane 965 cm⁻¹.

¹H-NMR(CDCl₃): τ = 2.5-3.5 (m, 15 arom. H), AB-System bei 3.82 und 4.08 (J = 15 Hz, 2 Vinyl-H), ABX-Spektrum 7.2-7.5 und 8.0-8.5 (m, 3 Ring-H).

(M 18) 3.270 mg Substanz, 11.160 mg CO₂, 1.910 mg H₂O.

C ₂₃ H ₂₀ (296.4)	Ber.	C	93.19	H	6.81
	Gef.	C	93.14	H	6.54

cis-1,2-Diphenyl-1-(cis-styryl)-cyclopropan (43)

Glitzernde farblose Prismen, Roh-Schmp. 68-71°C, Rein-Schmp. 73-74°C (Äthanol).

IR (KBr): C=C 1630 cm⁻¹.

¹H-NMR(CDCl₃): τ = 2.5-3.5 (m, 15 arom. H), AB-Spektrum bei 3.54 und 3.76 (J = 11.5 Hz, 2 Vinyl-H), ABX-System bei 7.4-7.85 und 8.1-8.8 (m, 3 Ring-H). (vgl. Abb. 4).

(M 17) 3.790 mg Substanz, 12.960 mg CO₂, 2.270 mg H₂O.

C ₂₃ H ₂₀ (296.4)	Ber.	C	93.19	H	6.81
	Gef.	C	93.32	H	6.70

b. Mit (4-Methylbenzyliden)-triphenylphosphoran

2.00 g (9.04 mmol) 39 wurden nach Variante A olefiniert; das Rohprodukt trennte man durch PSC (1/2 des Ansatzes auf 20 Platten, Petroläther (40-80°) als Fließmittel, 4mal Entwickeln). Aus der oberen Hauptzone erhielt man 703 mg 46, aus der unteren 467 mg 45; die Olefin-Ausb. betrug 2.33 g (83%).

cis-1,2-Diphenyl-1-(trans-4-methylstyryl)-cyclopropan (45)

Verfilzte farblose Nadeln, Roh-Schmp. 95-98°C, Rein-Schmp. 98-100°C (Äthanol).

IR (KBr): C=C 1635, CH₃ 1440, HC=CH out of plane 965 cm⁻¹.

¹H-NMR(CDCl₃): τ = 2.7-3.4 (m, 14 arom. H), AB-Spektrum bei 3.83 und 4.07 (J = 15.5 Hz, 2 Vinyl-H), 7.72 (s, CH₃), ABX-Spektrum 7.2-7.8 und 8.0-8.5 (m, 1+2 Ring-H).

(M 61) 3.318 mg Substanz, 11.318 mg CO₂, 2.160 mg H₂O.

C₂₄H₂₂ (310.4) Ber. C 92.86 H 7.14

Gef. C 93.09 H 7.28

cis-1,2-Diphenyl-1-(cis-4-methylstyryl)-cyclopropan (46)

Kleine farblose Prismen, Roh-Schmp. 79-85°C, Rein-Schmp. 84-86°C (Äthanol).

IR (KBr): CH₃ 1450 cm⁻¹.

¹H-NMR(CDCl₃): τ = 2.5-3.4 (m, 14 arom. H), AB-Spektrum bei 3.59 und 3.79 (J = 11.5 Hz, 2 Vinyl-H), 7.68 (s, CH₃), ABX-Spektrum 7.4-7.8 und 8.1-8.9 (m, 1+2 Ring-H).

(M 62) 3.397 mg Substanz, 11.520 mg CO₂, 2.220 mg H₂O

C₂₄H₂₂ (310.4) Ber. C 92.86 H 7.14

Gef. C 92.55 H 7.31

c. Mit (4-Methoxybenzyliden)-triphenylphosphoran

2.00 g (9.04 mmol) 39 wurden nach Variante A olefiniert. Das Rohprodukt arbeitete man durch fraktionierte Kristallisation auf: Triphenylphosphinoxid wurde durch Aufnehmen in Äther abgetrennt; den Rückstand der Mutterlauge löste man in Petroläther (40-80°), nach und nach schieden sich 2.52 g (85%) 47 ab. Die nach dem Absaugen erhaltene Mutterlauge wurde nicht weiter untersucht.

cis-1,2-Diphenyl-1-(trans-4-methoxystyryl)-cyclopropan (47)

Farblose feine Nadeln, Roh-Schmp. 87-90°C, Rein-Schmp. 90-92°C (Äthanol).

IR (KBr): C=C 1640, C-O 1240, HC=CH out of plane 965 cm⁻¹.

¹H-NMR(CDCl₃): τ = 2.7-3.4 (m, 14 arom. H), AB-Spektrum bei 3.91 und 4.09 (J = 15.5 Hz, 2 Vinyl-H), 6.28 (s, OCH₃), ABX-Spektrum 7.2-7.7 und 8.0-8.6 (m, 1+2 Ring-H).

(M 63) 3.623 mg Substanz, 11.715 mg CO₂, 2.220 mg H₂O.

C₂₄H₂₂O (326.4) Ber. C 88.31 H 6.79

Gef. C 88.25 H 6.86

d. Mit 1-Naphthylmethylen-triphenylphosphoran

2,00 g (9.04 mmol) 39 wurden nach Variante E olefiniert; das Rohprodukt trennte man durch PSC (1/2 des Ansatzes auf 20 Platten, Petroläther (40-80°)/Benzol 95:5 als Fließmittel, 4mal Entwickeln). Aus der oberen Hauptzone isolierte man 864 mg 49, aus der unteren 346 mg 48; die Olefinausb. betrug 2.42 g (77%). Beide Substanzen sind blaß-gelbe Öle.

cis-1,2-Diphenyl-1-[trans-2-(1-naphthyl)-vinyl]-cyclopropan (48)

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\tau = 2.0\text{--}3.9$ (m, 17 arom. H), AB-Spektrum bei 3.30 und 3.80 ($J = 16.0$ Hz, 2 Vinyl-H), ABX-Spektrum 7.2-7.8 und 8.0-8.5 (m, 1+2 Ring-H).

cis-1,2-Diphenyl-1-[cis-2-(1-naphthyl)-vinyl]-cyclopropan (49)

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\tau = 2.0\text{--}3.7$ (m, 17 arom. H), AB-Spektrum bei 3.22 und 3.68 ($J = 12.0$ Hz, 2 Vinyl-H), ABX-Spektrum 7.55 und 8.4-9.0 (m, 1+2 Ring-H).

B. Synthese der trans-1,2-Diphenyl-1-(cis- und trans-styryl)-cyclopropane

1. trans-1,2-Diphenyl-cyclopropanaldehyd (40)

Man benutzte wiederum das Verfahren der Lit. 39. Reagenzien und Versuchsdurchführung entsprachen ganz den geschilderten Beispielen 1 bzw. 33 (IX. A.2a bzw. X. A.1). Man ging von 10.0 g (42 mmol) 34 aus, destillierte bei 120-130°C/0.001 Torr und reinigte anschließend durch PSC (25 Platten, Petroläther (40-80°)/Äther 7:1 als Fließmittel, 1mal Entwickeln). Nach Abschaben der Hauptzone, Eluieren mit Äther und Abrotieren des Solvens ergaben sich 4.95 g (53%) 40 in Form eines rasch kristallisierenden Öls vom Roh-Schmp. 52-56°C nach Sintern. Tieftemp.-Kristallisation aus Äther lieferte farblose Prismen vom Schmp. 56-57°C.

Statt durch PSC konnte der Rohaldehyd auch über das Semicarbazon gereinigt werden. Man löste das Destillat in Äthanol, versetzte mit überschüss. Semicarbazid-hydrochlorid/Natriumacetat in wäßr. Äthanol und ließ kristallisieren. Man suspendierte das aus Äthanol umkristallisierte Semicarbazon in Äthanol und rührte mit 2 N H_2SO_4 1 d bei Raumtemp. Dann wurde mit viel Wasser verdünnt und mit Äther mehrfach ausgeschüttelt; man wusch die Ätherphase mit Wasser, trocknete über Natriumsulfat und rotierte das Lösungsmittel ab: 4.05 g (43%) kristallines 40 vom Roh-Schmp. 50-55°C. IR (KBr): C=O 1695 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\tau = 1.19$ (s, CHO), 3.4-4.0 (m, 10 arom. H), ABX-Spektrum 6.75-8.3 (m, 3 Ring-H).

(M 9) 4.389 mg Substanz, 13.910 mg CO₂, 2.460 mg H₂O.

C ₁₆ H ₁₄ O (222.3)	Ber.	C	86.45	H	6.35
	Gef.	C	86.49	H	6.27

Semicarbazon von 40: Kleine farblose Prismen vom Schmp. 158-159°C (Äthanol).

(M 11/12) 3.140 mg Substanz, 8.400 mg CO₂, 1.720 mg H₂O;
2.685 mg Substanz, 0.376 ccm N₂ bei 25° und 729 Torr.

C ₁₇ H ₁₇ N ₃ O (279.3)	Ber.	C	73.09	H	6.13	N	15.04
	Gef.	C	73.01	H	6.13	N	15.39

2. WITTIG-Olefinierung mit Benzyliden-triphenylphosphoran

2.00 g (9.04 mmol) 40 wurden nach Variante A (IX. A.4a) olefiniert; die Trennung des Olefingemisches gelang erst durch mehrfache Wiederholung der PSC (1/2 des Ansatzes benötigte 3mal 15 Platten, Petroläther (40-80°) als Fließmittel, jeweils 5mal Entwickeln). Man erhielt schließlich 354 mg 44 (höherer R_F-Wert) und 586 mg 42 (niederer R_F-Wert); Gesamtausb. 1.98 g (70%).

Eine Wiederholung nach Variante E erbrachte eine NMR-spektroskopisch durch mitgeführten Standard (o-Methoxybenzoesäure) bestimmte Olefinausb. von 85% bei einem Verhältnis 44:42 = 0.8:1.

trans-1,2-Diphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan (42)

Farblose kleine glitzernde Prismen, Roh-Schmp. 58-62°C, Rein-Schmp. 62-63°C (Äthanol).

IR (KBr): C=C 1630, HC=CH out of plane 962 cm⁻¹.

¹H-NMR(CDCl₃): τ = 2.4-3.0 (m, 15 arom. H), AB-Spektrum bei 4.07 und 4.13 (J = 16.0 Hz, 2 Vinyl-H), ABX-Spektrum 7.0-7.5 und 8.1-8.4 (m, 1+2 Ring-H).

(M 13) 3.632 mg Substanz, 12.408 mg CO₂, 2.220 mg H₂O.

C ₂₃ H ₂₀ (296.4)	Ber.	C	93.19	H	6.81
	Gef.	C	93.23	H	6.84

trans-1,2-Diphenyl-1-(cis-styryl)-cyclopropan (44)

Blaßgelbes Öl, dessen NMR-Spektrum ohne Fremdbanden ist.

¹H-NMR(CDCl₃): τ = 2.4-3.0 (m, 15 arom. H), AB-Spektrum bei 3.45 und 4.43 (J = 11.5 Hz, 2 Vinyl-H), ABX-Spektrum 7.2-7.4 und 7.95-8.8 (m, 1+2 Ring-H).

C. Thermolyse von cis- und trans-1,2-Diphenyl-1-(trans-2-aryl-vinyl)-cyclopropanen

1. 1.3r.4t-Triphenyl-cyclopenten (85)

a. 324,0 mg 41 wurden ohne Lösungsmittel unter Stickstoff in eine Ampulle eingeschmolzen und 1,5 h auf 150–160°C (Kontaktthermometer) erhitzt. Das vom Rohprodukt aufgenommene NMR-Spektrum zeigte keine Fremdbanden; beim Anreiben mit Äthanol kristallisierten 305 mg (94%) 1.3r.4t-Triphenyl-cyclopenten (85) vom Roh-Schmp. 75–81°C. Umkristallisieren aus Äthanol ergab kleine farblose Prismen vom Schmp. 84–86°C.

IR (KBr): C=C 1620 cm⁻¹.

¹H-NMR(CDCl₃): τ = 2.4–2.9 (m, 15 arom. H), 3.6–3.9 (m, 2-H), 5.7–6.1 (m, 3-H), 6.4–7.2 (m, 4-H und 5-CH₂) (vgl. Abb. 33).

MS (70 eV, 8 kV, 50°C): m/e = 296 (M⁺), 218, 205, 192, 178, 115, 91. Zur Interpretation der Peaks siehe 3,4,4-Triphenyl-cyclopenten 60.

(M 37) 3.258 mg Substanz, 11.095 mg CO₂, 1.910 mg H₂O.

C ₂₃ H ₂₀ (296.4)	Ber.	C	93.19	H	6.81
	Gef.	C	92.94	H	6.56

b. Qualitative Verfolgung durch NMR: Man löste 100 mg 41 in 0.4 ml Dekalin und schmolz unter Stickstoff in ein NMR-Röhrchen ein; die Probe wurde im Thermostaten auf 110,0°C erhitzt und alle 15 min zur Aufnahme eines NMR-Spektrums (sweep width 100 Hz) im Bereich der olefinischen Protonen entnommen. Man konnte das Erscheinen der Signale von 41, 42 und 85 feststellen; nach Erhitzen über Nacht lag nur noch 85 vor.

c. 253 mg 42 ergaben bei der analog durchgeführten Thermolyse 236 mg (92%) 85 vom Roh-Schmp. 78–84°C; das NMR-Spektrum war ohne Fremdbanden.

Wie oben verfolgte man auch die Thermolyse von 42 mit NMR; man erhielt dieselben Spektren wie bei 41.

2. 1,4r-Diphenyl-3t-p-tolyl-cyclopenten (86)

113 mg 45 wurden in 1 ml Dekalin unter Stickstoff 14 h auf 110°C erhitzt. Man dampfte das Lösungsmittel bei 50°C/0.001 Torr ab und nahm vom Rückstand (blaßgelbes Öl) ein NMR-Spektrum auf; mit Ausnahme von Dekalin-Spuren waren keine Verunreinigungen erkennbar.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 2.4\text{--}3.2$ (m, 14 arom. H), 3.85 (m, 2-H), 5.85–6.2 (m, 3-H), 6.5–6.95 (m, 4-H und 5- CH_2), 7.70 (s, CH_3).

3. 1,4r-Diphenyl-3t-(4-methoxyphenyl)-cyclopenten (87)

255 mg 47 wurden ohne Lösungsmittel unter Stickstoff in einer Ampulle 1.5 h auf 160°C erhitzt; vom Rohprodukt (blaßgelbes Öl) nahm man ein NMR-Spektrum auf, das nahezu frei von Fremdbanden war.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 2.45\text{--}3.45$ (m, 14 arom. H), 3.85 (m, 2-H), 5.9–6.15 (m, 3-H), 6.32 (s, OCH_3), 6.5–7.0 (m, 4-H und 5- CH_2).

4. 1,4r-Diphenyl-3t-(1-naphthyl)-cyclopenten (88)

315 mg 48 wurden wie oben 1.5 h auf 160°C erhitzt; das NMR-Spektrum des Rohproduktes war frei von Fremdbanden. Man rieb mit Äthanol an und erhielt 301 mg (95%) 88 vom Roh-Schmp. $115\text{--}119^\circ\text{C}$; Umkristallisieren aus Äthanol lieferte feine farblose Blättchen vom Schmp. $119\text{--}120^\circ\text{C}$.

IR (KBr): $\text{C}=\text{C}$ 1628 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 2.0\text{--}3.0$ (m, 17 arom. H), 3.70 (m, 2-H), 5.0–5.3 (m, 3-H), 6.35–7.3 (m, 4-H und 5- CH_2) (vgl. Abb. 34).

(M 64) 4.167 mg Substanz, 14.263 mg CO_2 , 2.300 mg H_2O .

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}$ (346.5) Ber. C 93.60 H 6.40

Gef. C 93.41 H 6.18

D. Thermolyse von cis- und trans-1,2-Diphenyl-1-(cis-styryl)-cyclopropan (43 und 44)

1. 540.0 mg 43 wurden ohne Lösungsmittel unter Stickstoff in einer Ampulle 1.5 h auf $150\text{--}160^\circ\text{C}$ erhitzt. Das Rohprodukt wurde durch PSC (10 Platten, Petroläther ($40\text{--}80^\circ$) als Fließmittel, 6mal Entwickeln) aufgetrennt. Nach Abschaben von drei Zonen, Eluieren mit Äther und Abotieren des Solvens gewann man insgesamt 437 mg Substanz, die sich, nach steigendem R_F -Wert geordnet, auf folgende drei Verbindungen verteilten: 160.9 mg (37%) 93, 156.0 mg (36%) 85 und 120.1 mg (27%) 94. Das von jeder Verbindung ohne weitere Reinigung aufgenommene NMR-Spektrum war ohne Fremdbanden.

1,3r,4c-Triphenyl-cyclopenten (93): Feine farblose Nadeln, Roh-Schmp. $83\text{--}88^\circ\text{C}$, Rein-Schmp. $94\text{--}95^\circ\text{C}$ (Äthanol).

IR (KBr): C=C 1623 cm⁻¹.

¹H-NMR(CDCl₃): τ = 2.3-3.4 (m, 15 arom. H), 3.5-3.8 (m, 2-H), 5.6-6.2 (m, 3-H und 4-H), 6.8-7.1 (m, 5-CH₂) (vgl. Abb. 35).

(M 65) 3.500 mg Substanz, 11.970 mg CO₂, 2.150 mg H₂O.

C ₂₃ H ₂₀ (296.4)	Ber.	C	93.19	H	6.81
	Gef.	C	93.33	H	6.87

1-Phenyl-3-(cis-styryl)-indan (94): Farblose Säulen, Roh-Schmp. 129-143°C (einschließlich Sintern), Rein-Schmp. 139.5-140.5°C (Äthanol).

IR (KBr): Aromat, C=C 1500, 1600, C-H-wagging 700 cm⁻¹.

¹H-NMR(CDCl₃): τ = 2.6-3.2 (m, 13 arom. H), 3.3-4.3 (m, 4-H und 2 Vinyl-H), 5.5-6.3 (m, 1-H und 3-H), 7.3-7.7 (m, 2 2-H) (vgl. Abb. 36).

UV (Dekalin): $\lambda_{\max}$ = 256 nm (ϵ = 16800).

(M 38) 3.198 mg Substanz, 10.896 mg CO₂, 1.880 mg H₂O.

C ₂₃ H ₂₀ (296.4)	Ber.	C	93.19	H	6.81
	Gef.	C	92.98	H	6.58
Mol-Masse 301 (osmometr. in Benzol)					

2. Analog wurden 363 mg 44 thermolysiert; die NMR-spektroskopische und dünn-schichtchromatographische Analyse des Reaktionsproduktes bewies das Vorliegen der drei Verbindungen 93, 85 und 94; Nebenprodukte waren nicht nachweisbar.

3. Qualitative Untersuchung mit NMR: 325 mg 43 wurden in 0.5 ml Dekalin gelöst und unter Stickstoff in ein NMR-Röhrchen eingeschmolzen; man erhitzte die Probe auf 137.0°C im Thermostaten und nahm alle 30 min ein NMR-Spektrum im Bereich der olefinischen Protonen auf (Sweep width 100 Hz). Anfangs waren nur die Signale von 43 und 44 erkennbar, später erschienen auch die von 85, 93 und 94. Vergeblich suchte man nach den Signalen von 41 und 42. Ein 41, 42, 43 und 44 enthaltendes Testgemisch bewies, daß auch geringe Mengen von 41 und 42 neben 43 und 44 ohne weiteres diagnostiziert werden können.

Zu denselben NMR-Spektren wie im Falle von 43 gelangte man bei der analog durchgeführten Thermolyse von 44 in Dekalin.

XI. Synthese und Thermolyse von 1,2,2-Triphenyl-1-(trans- und cis-styryl)-cyclopropan (55 und 56)

A. Synthese der rac. Verbindungen 55 und 56

1. 1,2,2-Triphenyl-cyclopropan-carbonsäure-äthylester (50)

Man oxidierte 196 g (1.0 mol) Benzophenonhydrazon zum Diphenyldiazomethan, und setzte dieses in 1.5 Ltr. Benzol mit 176 g (1.0 mol) α -Phenylacrylsäure-äthylester bei Raumtemp. um; nach Rühren über Nacht war die Stickstoffentwicklung beendet, die Lösung besaß nur noch gelbe Farbe. Man rotierte das Lösungsmittel ab und nahm den Rückstand in wenig Petroläther (40–80°) auf; beim Reiben kristallisierten 311 g (91%) 50 vom Roh-Schmp. 73–80°C. Umkristallisieren aus Petroläther (40–80°) ergab kleine farblose Prismen vom Schmp. 80–82°C (Lit. 28; 80–82°C).

IR (KBr): C=C 1710 cm⁻¹.

¹H-NMR(CDCl₃): τ = 2.5–3.5 (m, 15 arom. H), 5.9–6.5 (m, O-CH₂), AB-Spektrum mit 7.31 und 7.59 (J = 6.0 Hz, 2 Ring-H), 9.17 (t, J = 7.5 Hz, CH₃).

(M 66) 3.283 mg Substanz, 10.158 mg CO₂, 1.900 mg H₂O.

C ₂₄ H ₂₂ O ₂ (342.4)	Ber.	C	84.17	H	6.47
	Gef.	C	84.44	H	6.48

2. 1,2,2-Triphenyl-cyclopropan-carbonsäure (51)

Zur Verseifung kochte man 250 g (0.73 mol) 50 mit 1.25 Ltr. 10proz. Äthanol. Kalilauge 3 d unter Rückfluß; nach dem Erkalten rotierte man das Lösungsmittel ab, nahm den Rückstand in Wasser auf und säuerte mit 2 N H₂SO₄ an. Es kristallisierten 206 g (90%) 51 vom Roh-Schmp. 208–212°. Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol erhielt man kleine farblose Prismen vom Schmp. 212–214°C (Lit. 28; 212–214°).

IR (KBr): O-H 3200–2300, C=O 1680 cm⁻¹.

¹H-NMR(CDCl₃): τ = 2.4–3.2 (m, 15 arom. H), AB-Spektrum bei 7.43 und 7.57 (J = 5.5 Hz, 2 Ring-H).

(M 54) 2.917 mg Substanz, 8.970 mg CO₂, 1.520 mg H₂O.

C ₂₂ H ₁₆ O ₂ (314.4)	Ber.	C	84.05	H	5.77
	Gef.	C	83.92	H	5.83

3. 1,2,2-Triphenylcyclopropylcarbinol (53)

Man löste 4.00 g (12.7 mmol) 51 in 280 ml abs. Äther, fügte 60 ml 0.54 M äther. Lithiumalanat (32.3 mmol) hinzu und kochte 14 h; Luftfeuchtigkeit wurde durch Stickstoff

ausgeschlossen. Nach dem Abkühlen wurde das überschüss. Lithiumalanat unter Eiskühlung mit Äthanol und Wasser vorsichtig zerstört; das ausgefallene Aluminiumhydroxid löste man durch Zugabe von 2 N H₂SO₄. Die Ätherphase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen, mit 2 N NaOH von unumgesetzter Säure befreit und wieder mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Abrotieren des Äthers erhielt man 3.81 g (99%) 53 vom Roh-Schmp. 125-128°C. Nach Umkristallisieren aus Petroläther (40-80°)/Benzol 5:1 ergaben sich lange seidige Nadeln vom Schmp. 127-128°C. IR (KBr): O-H 3400-3100, C-O 1040 cm⁻¹.

¹H-NMR(CDCl₃): τ = 2.2-3.1 (m, 15 arom. H), AB-Spektrum bei 6.05 und 6.65 (J = 17.0 Hz, CH₂-O), AB-Spektrum bei 7.83 und 8.27 (J = 5.5 Hz, 2 Ring-H), 8.63 (s, breit, OH).

(M 55) 3.368 mg Substanz, 10.837 mg CO₂, 1.970 mg H₂O.

C ₂₂ H ₂₀ O (300.4)	Ber.	C	87.96	H	6.71
	Gef.	C	87.81	H	6.55

4. 1,2,2-Triphenyl-cyclopropan-aldehyd (54)

5.00 g (50.0 mmol) Chromtrioxid wurden unter Rühren und Wasserkühlung langsam zu 55 ml abs. Pyridin gegeben; die gelbbraune Suspension wurde 1 h bei Raumtemp. gerührt und dann in einem Guß mit einer Lösung von 5.00 g (16.7 mmol) 53 in 10 ml abs. Pyridin versetzt. Man rührte 30 min und ließ dann bei Raumtemp. über Nacht stehen. Dann gab man 100 ml Wasser hinzu, extrahierte die dunkle Mischung mehrmals mit Äther, schüttelte die Ätherphase zur Entfernung des gelösten Pyridins mit 2 N H₂SO₄ aus, trennte die bei der Oxidation entstandene Säure 51 durch Schütteln mit 2 N NaOH ab, wusch mit Wasser und trocknete über Natriumsulfat. Nach dem Abrotieren des Äthers erhielt man 4.45 g (90%) 54 vom Roh-Schmp. 108-116°C; Tieftemp.-Kristallisation aus Äthanol lieferte kleine farblose Prismen vom Schmp. 121-123°C. IR (KBr): C=O 1710 cm⁻¹.

¹H-NMR(CCl₄): τ = 0.92 (s, CHO), 2.5-3.2 (m, 15 arom. H), AB-Spektrum bei 7.41 und 7.55 (J = 5.5 Hz, 2 Ring-H).

(M 56) 3.560 mg Substanz, 11.582 mg CO₂, 1.920 mg H₂O.

C ₂₂ H ₁₈ O (298.4)	Ber.	C	88.56	H	6.08
	Gef.	C	88.79	H	6.035

5. WITTIG-Olefinierung mit Benzyliden-triphenylphosphoran

1,00 g (3.42 mmol) 54 wurden nach Variante E (IX. A.4a) olefiniert; das aus der Aufarbeitung hervorgegangene Kristallgemisch wurde mit Petroläther (40–80°) digeriert. Es blieb ein Rückstand, der aus Triphenylphosphin-oxid und 55 bestand; man trennte durch Aufnehmen in kaltem Äthanol, wobei 55 ungelöst blieb. Die Petroläther-Mutterlauge ließ man im Kühlschrank langsam eindunsten; die erste erhaltene Kristallfraktion bestand fast ausschließlich aus 55, dann schied sich nur noch 56 ab. Insgesamt wurden 910 mg 55 und 246 mg 56 gewonnen, zusammen 1,15 g (90%).

1,2,2-Triphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan (55)

Kleine farblose Prismen, Roh-Schmp. 115–122°C, Rein-Schmp. 122–123°C (Äthanol).

IR (KBr): C=C 1633, HC=CH out of plane 978 cm⁻¹.

¹H-NMR(CDCl₃): τ = 2.2–3.2 (m, 20 arom. H), 4.10 (s, 2 Vinyl-H), AB-Spektrum bei 7.39 und 8.07 (J = 5.5 Hz, 2 Ring-H) (vgl. Abb. 5).

UV (Dekalin): λ_{max} = 270 nm (ε = 12 200).

(M 57) 3.588 mg Substanz, 12.283 mg CO₂, 2.080 mg H₂O.

C ₂₉ H ₂₄ (372.5)	Ber.	C	93.51	H	6.49
---	------	---	-------	---	------

Gef.	C	93.43	H	6.49
------	---	-------	---	------

1,2,2-Triphenyl-1-(cis-styryl)-cyclopropan (56)

Feine farblose Nadeln, Roh-Schmp. 133–140°C, Rein-Schmp. 140–141° (Äthanol).

IR (KBr): C=C (aromat.) 1500 und 1600, CH-wagging 690 cm⁻¹.

¹H-NMR(CDCl₃): τ = 2.2–3.2 (m, 20 arom. H), AB-Spektrum bei 3.68 und 3.82 (J = 11.5 Hz, 2 Vinyl-H), AB-Spektrum bei 7.65 und 8.25 (J = 6.0 Hz, 2 Ring-H) (vgl. Abb. 6).

(M 58) 3.391 mg Substanz, 11.629 mg CO₂, 1.960 mg H₂O.

C ₂₉ H ₂₄ (372.5)	Ber.	C	93.51	H	6.49
---	------	---	-------	---	------

Gef.	C	93.59	H	6.468
------	---	-------	---	-------

56 besitzt einen höheren R_F-Wert als 55 (Kieselgel, Petroläther (40–80°)/Benzol 95:5).

6. Triphenyl-buten-(3)-al (52)

Überführte man 3,00 g Carbonsäure 51 nach dem in IX. A.2a beschriebenen Verfahren ins Chlorid bzw. Aziridid und reduzierte mit äther. Lithiumalanat, isolierte man 1,55 g (55%) kristallines 52, das durch sein NMR-Spektrum charakterisiert wurde.

$^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4)$: τ 0.45 (d, $J = 2.0$ Hz, CHO), 2.5–3.1 (m, 15 arom. H) 3.60 (d, $J = 10.0$ Hz, Vinyl-H), 5.74 (dd, $J = 10.0$ und 2.0 Hz, Benzyl-allyl-H).

B. Thermolyse von 55 und 56

1,3,4,4-Tetraphenyl-cyclopenten (82)

1. 74.2 mg 55 wurden in 2.0 ml Dioxan gelöst, unter Stickstoff in eine Ampulle eingeschmolzen und 2 h im Thermostaten auf 120.0°C erhitzt; nach dem Erkalten rotierte man das Lösungsmittel ab und rieb den Rückstand mit Äthanol an: 71.0 mg (96%) 82 vom Roh-Schmp. $100\text{--}105^\circ\text{C}$; Umkristallisieren aus Äthanol lieferte kurze farblose Nadeln vom Schmp. $105\text{--}106^\circ\text{C}$.

IR (KBr): $\text{C}=\text{C}$ $1620/\text{cm}^{-1}$ (schwach).

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: τ = 2.3–3.15 (m, 20 arom. H), 3.66 (s, 2-H), 5.00 (s, 3-H), AB-Spektrum bei 6.00 und 6.80 ($J = 15.5$ Hz, 5- CH_2) (vgl. Abb. 24).

UV (Dekalin): $\lambda_{\text{max}} = 260$ nm ($\epsilon = 8600$).

(M 59) 3.176 mg Substanz, 10.897 mg CO_2 , 1.820 mg H_2O

$\text{C}_{29}\text{H}_{24}$ (372.5)	Ber.	C	93.51	H	6.49
	Gef.	C	93.64	H	6.41

2. 83 mg 56 wurden in 2.0 ml Dioxan in einer Ampulle 14 h auf 130.0° erhitzt. Dann rotierte man das Lösungsmittel ab; der Rückstand zeigte das NMR-Spektrum von 82 ohne Fremdbanden. Anreiben mit Äthanol lieferte Kristalle vom Roh-Schmp. $102\text{--}106^\circ$; aus Äthanol umgelöst, zeigte der Misch-Schmp. mit obigem Präparat von 82 keine Depression.

C. Optisch aktives 1,2,2-Triphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan (+)-55

1. Racematspaltung der 1,2,2-Triphenyl-cyclopropancarbonsäure 51

Man arbeitete nach einer Vorschrift von CAMELLA (Lit. 47), die allerdings einiger Abänderungen bedurfte.

15.7 g (0.05 mol) 51 wurden bei Raumtemp. in 170 ml Aceton gelöst; dann versetzte man mit 19.7 g wasserfreiem Brucin (0.05 mol; FLUKA) und erhitzte die klare Lösung 1 h unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen wurde filtriert und angeimpft, wobei die Impfkristalle durch Versetzen eines kleinen Anteils der Lösung mit viel Petroläther ($40\text{--}80^\circ$) und Reiben mit dem Glasstab erhalten worden waren. Nach 12 h im Kühlschrank hatten sich 14.5 g (41% bezogen auf die Gesamtmenge an 51) des Brucinsalzes von (+)-51 ab-

geschieden; nach Absaugen und zweimaligem Umkristallisieren aus Aceton erhielt man farblose Nadeln mit $[\alpha]_D^{25} = +90^\circ$ (CHCl_3 , $l = 0.5 \text{ dm}$, 31.3 mg/ml , $\alpha_{546} = 1.665^\circ$, $\alpha_{578} = 1.470^\circ$). 11.0 g reines Salz wurden in 50 ml Aceton suspendiert, mit konz. Salzsäure bis zur Bildung einer klaren Lösung versetzt, 15 min bei Raumtemp. belassen und mit viel Wasser vermischt. Es kristallisierten 4.80 g (98 % bezogen auf das eingesetzte Salz) (+)-51 mit $[\alpha]_D^{25} = 296^\circ$ (CHCl_3 , 29.3 mg/ml , $l = 0.5 \text{ dm}$, $\alpha_{546} = 5.18^\circ$, $\alpha_{578} = 4.53^\circ$). Umkristallisieren aus Petroläther (80–120°) lieferte feine farblose Nadeln vom Schmp. 202–204°C und gleichem Drehwert. Das NMR-Spektrum war identisch mit dem von rac. 51.

Die vereinigten Aceton-Mutterlaugen wurden auf die Hälfte eingeeengt und in den Kühlschrank gestellt; die beiden hintereinander anfallenden Brucinsalz-Fractionen wurden getrennt abgesaugt und mit konz. Salzsäure gespalten. Man erhielt 1.20 g (-)-51 mit $[\alpha]_D^{25} = -248^\circ$ (CHCl_3 , 33.3 mg/ml) und 3.00 g (-)-51 mit $[\alpha]_D^{25} = -221^\circ$ (CHCl_3 , 28.5 mg/ml). Die opt. Reinheit der (-)-Säure betrug also 84 bzw. 74 %.

Lit. 47: (+)-51 $[\alpha]_D^{25} = +210^\circ$ (CHCl_3), Schmp. 190–198°, Ausb. 4%,

(-)-51 $[\alpha]_D^{25} = -213^\circ$ (CHCl_3), Schmp. 199°, Ausb. 27%.

2. (+)-1,2,2-Triphenyl-cyclopropyl-carbinol (+)-53

Man verfuhr ebenso wie in XI. A. 2 beschrieben und erhielt aus 4.60 g (+)-51 (15.4 mmol) 4.52 g (96 %) (+)-53 vom Roh-Schmp. 153–156°; nach Umkristallisieren aus Petroläther (40–80°)/Äther ergaben sich farblose Säulchen vom Schmp. 158–160°C, deren Drehwert $[\alpha]_D^{25} = +126^\circ$ (CHCl_3 , 20.9 mg/ml , $l = 0.5 \text{ dm}$, $\alpha_{546} = 1.60^\circ$, $\alpha_{578} = 1.38^\circ$) betrug. Das NMR-Spektrum stimmte mit dem von rac. 53 völlig überein.

3. (+)-1,2,2-Triphenylcyclopropan-aldehyd (+)-54

Aus 3.00 g (10.0 mmol) (+)-53 erhielt man wie in XII. A. 3. 2.37 g (78 %) (+)-54 vom Roh-Schmp. 117–123°C; Umkristallisieren aus Petroläther (40–80°) ergab farblose schimmernde Blättchen vom Schmp. 125–127°C und $[\alpha]_D^{25} = +334^\circ$ (Benzol, 29.2 mg/ml , $l = 0.5 \text{ dm}$, $\alpha_{546} = 5.87^\circ$, $\alpha_{578} = 5.09^\circ$). Das NMR-Spektrum war mit dem von rac. 54 identisch.

4. (+)-1,2,2-Triphenylcyclopropan-aldehyd (+)-54 und Benzyliden-triphenylphosphoran

2.00 g (6.71 mmol) (+)-54 wurden nach Variante E (IX. A. 4a) olefiniert. Das Rohprodukt nahm man in Petroläther (40–80°) auf; das Gemisch aus Triphenyl-phosphin-oxid und 0.20 g (+)-55 trennte man mit kaltem Äthanol, in dem sich nur ersteres löste. Die

Petroläther-Mutterlauge ließ man im Kühlschrank allmählich eindunsten; im Laufe mehrerer Tage schieden sich 1.52 g (+)-55 ab, zusammen 1.72 g (67% (+)-55 vom Roh-Schmp. 122-124°; Tieftemp.-Kristallisation aus Petroläther (40-80°) ergab kleine farblose Prismen vom Schmp. 124-125°C und $[\alpha]_D^{25} = +107^0$ (Benzol, 27.4 mg/ml, $l = 0.5$ dm, $\alpha_{546} = 1.74^0$, $\alpha_{578} = 1.56^0$). Die in Dekalin für verschiedene Wellenlängen bestimmten Drehwerte betrugen (24.0 mg/ml, $l = 0.5$ dm): $[\alpha]_{365}^{25} = -310^0$, $[\alpha]_{495}^{25} = -62^0$, $[\alpha]_{436}^{25} = 0^0$, $[\alpha]_{546}^{25} = +46^0$, $[\alpha]_{578}^{25} = +44^0$. Das NMR-Spektrum ist identisch mit dem von rac. 55. Die Petroläther-Mutterlauge, die noch einen Teil des gebildeten (+)-55 und das gesamte 56 enthält, wurde nicht weiter aufgearbeitet.

5. qualitative Untersuchung der Racemisierung von (+)-55

80 mg (+)-55 wurden in 1 ml Dekalin gelöst; der bei 365 nm abgelesene Drehwinkel der Lösung betrug -12.50°. Die Probe wurde im Thermostaten dann so lange auf 70.0°C erhitzt, bis sich der Drehwert nicht mehr änderte. Dies war nach ca. 7 h der Fall; der Enddrehwert betrug +11.41°. Das Lösungsmittel wurde bei 45°/0.001 Torr abgedampft; vom Rückstand nahm man ein NMR-Spektrum in CDCl₃ auf. Das Spektrum war, abgesehen von Dekalinspuren, identisch mit dem von 82; die Signale von 55 waren nur noch andeutungsweise sichtbar.

XII. Reaktionskinetische Untersuchungen

A. Messungen am 2,2-Diphenyl-1-styryl-cyclopropan-System

1. Racemisierung von 2,2-Diphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan (+)-5

a. Beschreibung eines Beispiels

Man löste ca. 60 mg (+)-5 in 7 ml Dekalin, filtrierte die Lösung und verteilte sie mit einer 1 ml-Injektionsspritze auf 12-13 1-ml-Ampullen, die man durch Ausspülen mit rauchender Salpetersäure, dest. Wasser und Aceton gereinigt und 14 h bei 100°C getrocknet hatte. Man schmolz die gefüllten Ampullen unter Stickstoff ab, befestigte sie in einem Gestell und tauchte dieses in einen auf die Meßtemp. vorgeheizten COLORA-Ultrathermostaten Typ HT 13 mit Polyglykol-Füllung; dabei wurde darauf geachtet, daß alle Ampullen von der Thermostaten-Flüssigkeit vollständig bedeckt waren.

Nach 15 min war die Thermostatisierung erreicht; man entnahm die erste Probe, unterbrach die Reaktion durch Abschrecken mit Eiswasser, ließ wieder auf Raumtemp. kommen und bestimmte dann im Polarimeterrohr von 0.5 dm Länge und 0.5 ml Inhalt bei einer Wellenlänge von 436 nm den Drehwert; ein Thermostatisieren des Polarimeter-

rohrs erwies sich als überflüssig.

Mit der ersten Probe waren Anfangszeit $t = 0$ und Anfangsdrehwert α_0 festgelegt; die übrigen Proben wurden in solchen Zeitabständen entnommen, daß man insgesamt drei Halbwertszeiten (87,5% Umsatz) erfaßte. Die letzte Ampulle diente der Bestimmung des Enddrehwertes nach ca. 12 Halbwertszeiten. Die Auswertung von α_t erfolgte nach Gl. (3), da $\alpha_\infty = 0$. Tab. 29 bringt als Beispiel die Messung bei 119.4°C . Das Auftragen von $\log \alpha_0/\alpha_t$ gegen t liefert eine Gerade mit der Steigung $m = 0.00861/\text{min}$, aus der sich die Geschwindigkeitskonstante errechnen läßt.

$$k_{\text{rac}} = 2.303 \frac{m}{60} = 2.303 \frac{0.00861}{60} = 3.33 \cdot 10^{-4} \text{ (s}^{-1}\text{)}$$

Tab. 29 Kinetik der thermischen Racemisierung von (+)-5 in Dekalin bei $119.4 \pm 0.3^\circ\text{C}$

t (min)	α_{436}	$-\log \alpha_t/\alpha_0$
0	5.72 ⁰	0.000
10	4.70	0.086
20	3.86	0.171
30	3.17	0.257
40	2.59	0.343
50	2.11	0.433
60	1.73	0.519
70	1.41	0.610
80	1.15	0.698
90	0.94	0.784
100	0.77	0.870
120	0.51	1.051
500	0.00	

b. Bestimmung der Aktivierungsparameter

Die Temperaturabhängigkeit von RG-Konstanten läßt sich durch die Gleichung nach **ARRHENIUS** beschreiben:

$$\log k_{\text{rac}} = \log A - \frac{E_A}{2.303 \cdot R \cdot T}$$

A bezeichnet man als den Häufigkeitsfaktor oder Aktionskonstante, E_A als die Aktivierungsenergie. Beim graphischen Auftragen von $\log k_{\text{rac}}$ gegen $1/T$ ergibt sich eine Ge-

rade mit der Steigung n , aus der sich E_A errechnen läßt.

$$n = - \frac{E_A}{2.303 \cdot R} \quad \text{oder} \quad E_A = - 4.576 n$$

$\log A$ erhält man für ein beliebiges Wertepaar aus $\log k_{\text{rac}}$ und T nach

$$\log A = \log k_{\text{rac}} - n/T$$

Die Gleichung nach EYRING lautet:

$$\log \frac{k_{\text{rac}}}{T} = \log k_B/h + \frac{\Delta S^\ddagger}{2.303 \cdot R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{2.303 \cdot R \cdot T}$$

k_B BOLTZMANN-Konstante, h PLANCKsches Wirkungsquantum, $\Delta H^\ddagger$ Aktivierungsenthalpie, $\Delta S^\ddagger$ Aktivierungsentropie.

Auftragen von $\log k_{\text{rac}}/T$ gegen $1/T$ liefert eine Gerade der Steigung p , aus der $\Delta H^\ddagger$ ermittelt werden kann:

$$p = - \frac{\Delta H^\ddagger}{2.303 \cdot R}, \quad \Delta H^\ddagger = - 4.576 p$$

$\Delta S^\ddagger$ ergibt sich für ein beliebiges Wertepaar von $\log k_{\text{rac}}$ und T aus dem Wert von p :

$$\begin{aligned} \Delta S^\ddagger &= 2.303 R (\log k_{\text{rac}} - \log T - \log k_B + \log h - p/T) \\ &= 4.576 (\log k_{\text{rac}} - \log T - 10.32 - p/T) \end{aligned}$$

(k_{rac} in s^{-1} , T in K, E_A und $\Delta H^\ddagger$ in cal/mol, $\Delta S^\ddagger$ in cal/grad · mol = Clausius).

Die Freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger$ ergibt sich dann für eine bestimmte Temperatur T zu

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger$$

Mit Hilfe der Daten aus Tab. 30 läßt sich Abb. 37 zeichnen.

Tab. 30 RG-Konstanten für die Racemisierung von (+)-5 in Dekalin bei verschiedenen Temperaturen

T K	log T	$10^3/T$	$10^4 k_{\text{rac}}$ (s^{-1})	$5 + \log k_{\text{rac}}$	$7 + \log k_{\text{rac}}/T$
372.7	2.571	2.684	0.469	0.671	0.100
382.8	2.583	2.613	1.31	1.117	0.534
392.6	2.594	2.547	3.33	1.522	0.929
401.9	2.604	2.489	7.395	1.869	1.265

Aus den Steigungen $n = -6210$ und $p = -6100$ berechnet man

$$E_A = 28.5 \text{ kcal/Mol} \quad \text{und} \quad \Delta H^\ddagger = 28.0 \text{ kcal/Mol}$$

Für das Wertepaar $\log k_{\text{rac}} = 0.671 - 5/T = 372.7^\circ\text{K}$ ergibt sich

$$\log A = 0.671 - 5 + \frac{6210}{372.7} = 12.33;$$

$$\text{und für } \Delta S^\ddagger = 4.576 (0.671 - 5 - 2.571 - 10.32 + 16.37) = -3.9 \text{ Clausius}$$

Diese auf graphischem Wege ermittelten Werte stimmen mit den in Tab.6 aufgeführten, mit dem Rechenprogramm ARRHEY erhaltenen Ergebnissen gut überein.

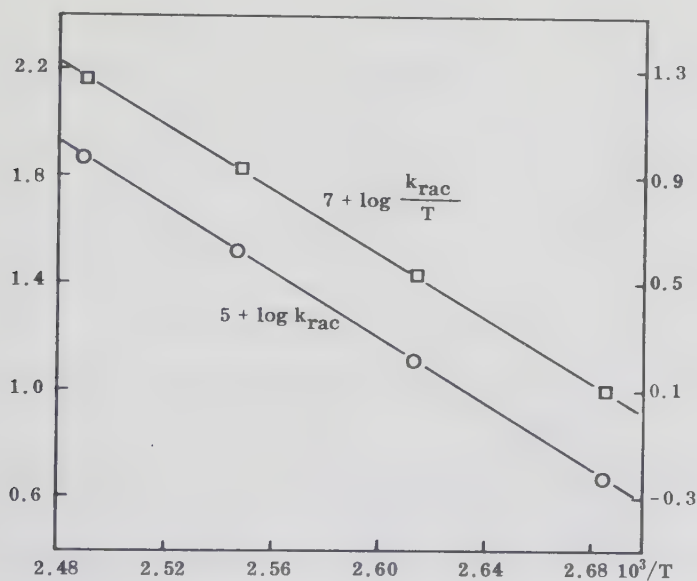


Abb. 37 Temperaturabhängigkeit der RG-Konstanten der Racemisierung von 2,2-Diphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan (+)-5 in Dekalin

c. Lösungsmittelabhängigkeit

Die Lösungsmittel wurden so ausgewählt, daß ein möglichst großer Polaritätsbereich überstrichen wurde. Anfangsdrehwerte und gemessene Umsätze kann man Tab. 31, die erhaltenen k_{rac} -Werte Tab. 7 entnehmen.

Tab. 31 Anfangsdrehwerte und gemessene Umsätze für die thermische Racemisierung von (+)-5 (0,015-0,025 mol/l) in verschiedenen Lösungsmitteln bei $109,6 \pm 0,2^\circ\text{C}$

Lösungsmittel	α_0	gemessen bis % Umsatz
Cyclohexan	1,90, 3,26	86, 88
Di-n-butyläther	3,44, 2,51	88, 88
Benzol	1,90, 2,90	89, 89
Dioxan	5,16, 3,00	89, 89
Chlorbenzol	5,71, 3,27	88, 88
1,2-Dichloräthan	1,68, 2,90	87, 87
Benzonitril	2,43, 3,34	86, 86
Dimethylformamid	2,72, 3,73	84, 84
Dimethylsulfoxid	2,06, 2,87	86, 86
Acetonitril	1,73, 2,88	87, 87
n-Butanol	6,42, 3,78	86, 86
Äthanol	1,84, 3,10	86, 86

d. Basen- und Säurekatalyse

- a. 120 mg (0,40 mmol) (+)-5 wurden mit 40 mg (0,40 mmol) über festem Kaliumhydroxid dest. Triäthylamin in 7 ml Dioxan gelöst. $\alpha_0 = 6,28^\circ$, gemessener Umsatz 86%; zweite Messung: 70 mg (0,24 mmol) (+)-5 und 24 mg (0,24 mmol) Triäthylamin in 7 ml Dioxan, $\alpha_0 = 3,59^\circ$, gemessener Umsatz 86%. Dritte Messung: 70 mg (0,24 mmol) (+)-5 und 60 mg (0,60 mmol) Triäthylamin in 7 ml Dioxan, $\alpha_0 = 3,55^\circ$, gemessener Umsatz 85%.
- b. 10 ml Dioxan wurden durch 14 h Schütteln bei Raumtemp. mit Triäthylammoniumchlorid gesättigt; man filtrierte und gab zu 7 ml der klaren Lösung 200 mg (+)-5; $\alpha_0 = 10,20^\circ$, gemessener Umsatz 85%. Zweite Messung: 110 mg (+)-5, $\alpha_0 = 5,84^\circ$, gemessener Umsatz 85%.

2. Racemisierung der 2,2-Diphenyl-1-(trans-2-aryl-vinyl)-cyclopropane (+)-19 bis (+)-25

Man verwendete das oben beschriebene Verfahren (Tab. 32 u. 9)

Tab. 32 Anfangsdrehwerte und gemessene Umsätze bei der thermischen Racemisierung von (+)-19 bis (+)-25 in Dekalin bei $119.4 \pm 0.3^\circ\text{C}$

Verbindung Nr.	Anfangsdrehwert α_0	gemessen bis % Umsatz
(+) <u>19</u>	2.21 ⁰ (436 nm)	88
	2.11 "	87
(+) <u>20</u>	4.68 "	89
	4.70 "	89
(+) <u>21</u>	4.89 "	89
	4.91 "	89
(+) <u>22</u>	3.85 "	87
	2.07 "	86
(+) <u>23</u>	3.38 (405 nm)	88
	2.35 "	88
(+) <u>24</u>	2.40 (546 nm)	87
	2.96 "	87
(+) <u>25</u>	4.23 (405 nm)	87
	2.55 "	87

3. Racemisierung von (-)-2,2-Diphenyl-1-(cis-styryl)-cyclopropan (-)-6; Bestimmung der Aktivierungsparameter

Man verfuhr wie oben. Die bei 436 nm gemessenen Anfangs- und Enddrehwerte kann man

Tab. 33, die erhaltenen k_{rac} Tab. 20 u. 34 entnehmen.

Tab. 33 Anfangs- und Enddrehwerte bei der thermischen Racemisierung von (-)-6 in Dekalin

Temperatur $^\circ\text{C}$	Anfangsdrehwert α_0	Enddrehwert α_∞
109.6	- 4.38 ⁰	+0.023 ⁰
	-10.10 ⁰	+0.058
119.4	- 2.88 ⁰	+0.015
	- 4.26 ⁰	+0.023
129.2	- 2.88 ⁰	+0.013
	-12.27 ⁰	+0.082
135.8	- 2.20 ⁰	+0.015
	-10.10 ⁰	+0.065

Tab. 34 Temperaturabhängigkeit von k_{rac} für die thermische Racemisierung von (-)-6 in Dekalin

T K	$10^3/T$	log T	$10^4 \cdot k_{\text{rac}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	log $k_{\text{rac}} + 5$	log $k_{\text{rac}}/T + 8$
382.8	2.613	2.583	0.326	0.513	0.930
392.6	2.547	2.594	0.897	0.953	1.359
402.4	2.485	2.605	2.28	1.358	1.753
409.0	2.445	2.612	4.255	1.629	2.017

4. Racemisierung der (-)-2,2-Diphenyl-1-(cis-2-aryl-vinyl)-cyclopropane
(-)-26 bis (-)-32

Anfangsdrehwerte und gemessene Umsätze kann man Tab. 35, die k_{rac} -Werte Tab. 21 entnehmen. Die Enddrehwerte betragen ohne Ausnahme 0.

Tab. 35 Anfangsdrehwerte und Umsätze bei der thermischen Racemisierung von (-)-26 bis (-)-32 in Dekalin bei $119.4 \pm 0.3^\circ\text{C}$

Verbindung Nr.	Anfangsdrehwert α_0	gemessen bis % Umsatz
(-)- <u>26</u>	- 7.89, - 6.14 (436 nm)	87, 89
(-)- <u>27</u>	-14.97, -15.05 "	83, 88
(-)- <u>28</u>	- 6.25, - 6.84 "	85, 88
(-)- <u>29</u>	- 8.63, - 8.63 "	86, 87
(-)- <u>30</u>	- 3.11, - 4.30 (405 nm)	87, 87
(-)- <u>31</u>	- 3.01, - 2.52 (546 nm)	85, 85
(-)- <u>32</u>	- 6.10, - 9.60 (405 nm)	87, 87

5. Ringerweiterung des 2,2-Diphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropane (5)

a. UV-Spektroskopische Methode

α) Allgemeines

Man überzeugte sich anhand von Verdünnungsreihen von der Gültigkeit des LAMBERT-BEERSchen Gesetzes für Dekalin-Lösungen von 5 und 60; nur unter dieser Voraussetzung darf Gl. (4) angewendet werden.

Für jede Messung wurden ca. 1.3 mg 5 in 25.0 ml Dekalin gelöst; man filtrierte, bestimmte die Extinktion (E'_{O}) bei 269 nm der Lösung und verteilte sie auf 12 Ampullen à 2 ml, die unter Stickstoff abgeschmolzen und wie üblich thermostatisiert wurden.

Nach ca. 20 min zog man die erste Probe, schreckte sie mit Eiswasser ab und bestimmte die Extinktion E_0 der wieder auf Raumtemp. erwärmten Lösung. In gleicher Weise verfuhr man mit den übrigen Ampullen; der letzten Probe entnahm man die Endextinktion E_∞ nach 10-12 Halbwertszeiten.

Mit Hilfe der Extinktionskoeffizienten von 5 (22 500) und 60 (450) bei 269 nm kann aus E'_0 die Endextinktion E_{th} berechnet werden. E_∞ war größer als E_{th} , ein Hinweis auf die Bildung geringer Mengen absorbierender Nebenprodukte. Die Auswertung der kinetischen Daten erfolgte mit E_∞ . Die Extinktionen wurden in einer nicht-thermostatisierten 0.5-cm-Quarzküvette bestimmt.

Als Ausführungsbeispiel dient die Ringerweiterung von 5 in Dekalin bei 159.3°C (Tab. 36).

Tab. 36 Ringerweiterung von 2,2-Diphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan (5) in Dekalin bei 159.3°C; $E'_0 = 1.30$, $E_{th} = 0.026$

t Min.	E_t	$E_t - E_\infty$	$\log \frac{E_0 - E_\infty}{E_t - E_\infty}$
0	1.02	0.944	0.000
20	0.915	0.839	0.050
40	0.825	0.749	0.100
60	0.748	0.672	0.148
100	0.611	0.535	0.247
140	0.505	0.429	0.344
180	0.421	0.345	0.438
220	0.352	0.276	0.536
260	0.294	0.218	0.638
300	0.251	0.175	0.733
360	0.201	0.125	0.880
1500	0.076		

Aus der graphischen Darstellung errechnet man die Geradensteigung $m = 0.00244/\text{min}$ und $k_{isom} = 2.303 m/60 \text{ (s}^{-1}\text{)} = \underline{0.938 \cdot 10^{-4} \text{ (s}^{-1}\text{)}}.$

β) Aktivierungsparameter

Tab. 37 Anfangs- und Endextinktionen bei 269 nm für die thermische Ringerweiterung von 5 in Dekalin

Temperatur °C	E'_0	E_0	E_∞	E_{th}
159.3	2.3 ^a	1.82	0.117	0.046
169.1	2.3 ^a	1.63	0.126	0.046
169.1	1.57	1.10	0.092	0.031
177.5	0.775	0.492	0.048	0.016
177.5	2.8 ^a	1.435	0.115	0.056
184.0	0.560	0.228	0.040	0.012
184.0	1.67	0.601	0.100	0.034

a extrapolierter Wert

Tab. 38 Temperaturabhängigkeit der RG-Konstanten der Umlagerung 5→60 in Dekalin

T K	$10^3/T$	log T	$10^4 \cdot k_{isom} (s^{-1})$	log $k_{isom} + 5$	log $k_{isom}/T + 7$
432.5	2.312	2.636	0.932	0.970	0.334
442.3	2.262	2.646	2.12	1.327	0.681
450.7	2.219	2.654	4.32	1.635	0.981
457.2	2.188	2.660	6.81	1.835	1.175

Die mit ARRHEY berechneten Aktivierungsparameter sind in Tab. 12 aufgeführt; Abb. 38 bringt die graphische Wiedergabe.

γ) Lösungsmittelabhängigkeit

Ein Kontrollversuch lehrte, daß sich die Ringerweiterung 5 → 60 auch in Alkoholen glatt vollzieht; 117.5 mg 5 wurden in 100 ml Äthylenglykol 10 h auf 170°C erwärmt. Nach Aufarbeitung mit Wasser und Äther isolierte man 108.0 mg (91%) 60. Bei Lösungsmitteln mit niedrigem Sdp. wurden dickwandige Ampullen verwendet. Tab. 39 enthält Anfangs- und Endextinktionen, Tab. 13 die RG-Konstanten.

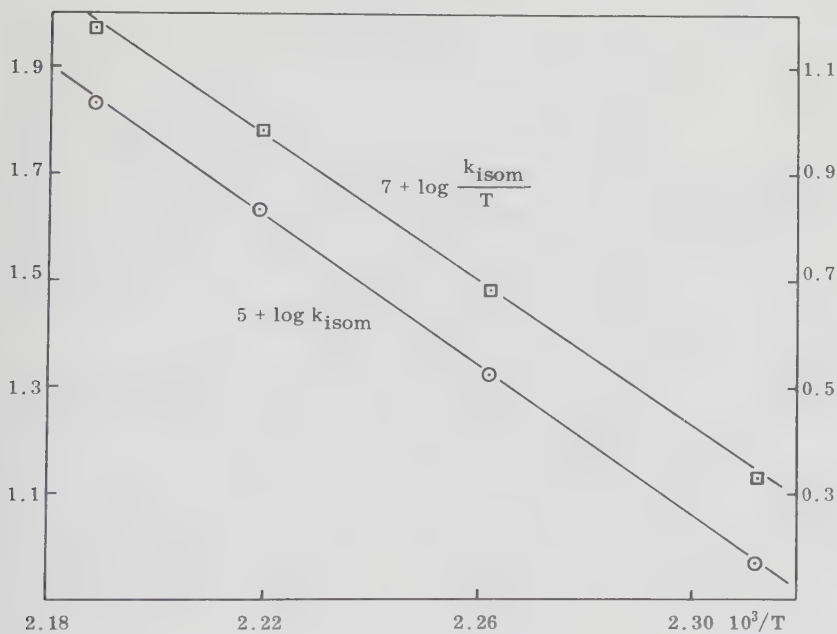


Abb. 38 Temperaturabhängigkeit der Logarithmen der RG-Konstanten für die Ringerweiterung von 2,2-Diphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan (5) in Dekalin

Tab. 39 Anfangs- und Endextinktionen sowie gemessene Umsätze bei der Ringerweiterung von 5 zu 60 in verschiedenen Lösungsmitteln bei 159.3°

Lösungsmittel	E' ₀	E ₀	E _∞	E _{th}	gemessen bis % Umsatz
Cyclohexan	1.80	1.42	0.114	0.045	85
	1.46	1.105	0.070	0.035	85
Benzol	0.711	0.501	0.000	0.002	84
	0.600	0.425	0.000	0.002	84
Di-n-butyläther	1.32	1.12	0.062	0.026	88
	1.00	0.877	0.041	0.020	88
Dioxan	1.38	1.19	0.032	0.027	84
	0.950	0.905	0.017	0.019	84
Chlorbenzol	0.770	0.589	0.003	0.003	88
	0.591	0.455	0.001	0.002	88
1,2-Dichloräthan	2.0	1.58	0.194	0.040	87
	1.64	1.31	0.128	0.032	87
Dimethylformamid	1.02	0.897	0.028	0.020	85
	0.935	0.821	0.033	0.019	85
Acetonitril	1.00	0.722	0.051	0.020	86
	0.605	0.536	0.026	0.012	86
n-Butanol	1.60	1.24	0.087	0.032	86
	1.10	0.955	0.050	0.022	86
Äthanol	0.670	0.439	0.012	0.013	86
	0.750	0.505	0.023	0.015	88
Äthylenglykol	1.14	0.990	0.087	0.023	83
	0.960	0.826	0.056	0.019	83

δ) Basen- und Säurekatalyse (Tab. 14)

a. 1.5 mg (0.05 mmol) 5 wurden zusammen mit 50 mg (0.50 mmol) Triäthylamin in 25.0 ml Dioxan gelöst. E'₀ = 2.2 (extrapol.), E₀ = 1.75, E_∞ = 0.068, E_{th} = 0.044, 83 % Umsatz.

1.2 mg (0.04 mmol) 5 + 70 mg (0.70 mmol) Triäthylamin in 25.0 ml Dioxan;

E'₀ = 1.13, E₀ = 0.950, E_∞ = 0.031, E_{th} = 0.019, 84 % Umsatz.

b. 1.4 mg 5 wurden in 25.0 ml mit Triäthylammoniumchlorid gesättigtem Dioxan gelöst. $E'_O = 1.42$, $E_O = 1.13$, $E_\infty = 0.031$, $E_{th} = 0.029$, 83 % Umsatz.

Wiederholung der Messung mit 1.3 mg 5; $E'_O = 1.21$, $E_O = 0.953$, $E_\infty = 0.022$, $E_{th} = 0.024$, 83 % Umsatz.

c. NMR-Spektroskopische Methode

100 mg 5 wurden in 0.5 ml Dekalin gelöst und unter Stickstoff in ein NMR-Rohr eingeschmolzen; dieses tauchte man zur Zeit $t = 0$ vollständig in das auf 177.5° vorgeheizte Polyglykolbad, entnahm es in geeigneten Zeitabständen wieder, schreckte mit Eiswasser ab und nahm im Bereich der olefinischen Protonen ein NMR-Spektrum mit sweep width 100 Hz (1 ppm = 30 cm) auf. Anschließend brachte man das Röhrchen erneut ins Bad ein und gewann in analoger Weise weitere Meßpunkte.

Jedes Spektrum wurde fotokopiert; man bestimmte die Flächen der Signale des Vinylprotons von 5 bei τ 4.56 (F_1) und des Singulets der beiden Vinylprotonen von 60 bei τ 4.0 (F_2) durch Ausschneiden und Wiegen. Der prozentuale Anteil von 5 am Reaktionsgemisch beträgt

$$P = \frac{2 F_1 \cdot 100}{2 F_1 + F_2} ;$$

die RG-Konstante k_{isom} erhält man aus der Beziehung

$$\log \frac{P_O}{P} = \frac{k_{isom} t}{2.303} , \text{ wobei } P_O = 100\% \text{ ist.}$$

Tab. 40 bringt die gefundenen P- bzw. $\log P_O/P$ -Werte, Abb. 39 die graphische Darstellung der Zeitabhängigkeit von $\log P_O/P$.

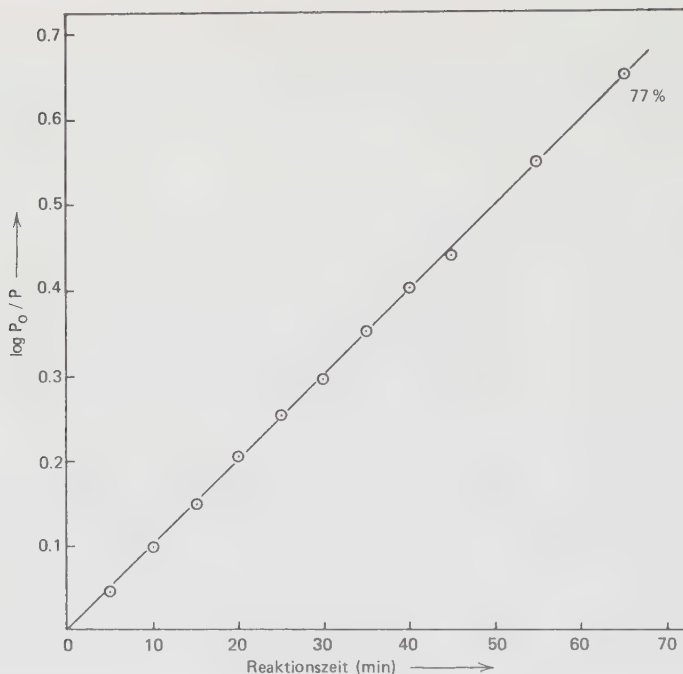


Abb. 39 NMR-Kinetik der Ringerweiterung von 2,2-Diphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan (5) in Dekalin bei 177.5°C

Tab. 40 NMR-Spektroskopische Meßwerte für die Kinetik der Umlagerung 5→60 in Dekalin bei 177.5°C

t (min)	P	$\log P_0/P$
0	100	0.000
5	90.3	0.045
10	80.4	0.095
15	70.9	0.150
20	62.9	0.203
25	55.0	0.260
30	50.9	0.295
35	44.4	0.353
40	39.0	0.410
45	36.4	0.440
55	27.8	0.556
65	22.6	0.645
(77% Umsatz)		

Aus der Abb. 39 entnimmt man $m = 0.0100/\text{min}$ und daraus

$$k_{\text{isom}} = 3.85 \cdot 10^{-4} (\text{s}^{-1})$$

6. Ringerweiterungen der 2,2-Diphenyl-1-(trans-2-aryl-vinyl)-cyclopropane 19 bis 25

Das UV-spektroskopische Verfahren ist in XII. A. 5a beschrieben. Tab. 41 enthält Anfangs- und Endextinktionen, Meß-Wellenlängen und gemessene Umsätze, Tab. 15 die RG-Konstanten.

Tab. 41 Anfangs- und Endextinktionen, Meß-Wellenlängen und gemessene Umsätze für die Ringerweiterungen der 2,2-Diphenyl-1-(trans-2-aryl-vinyl)-cyclopropane 19 bis 25 in Dekalin bei 159.3°C

Verbindung Nr.	E' _o	E _o	E _∞	E _{th}	λ (nm)	gemessen bis % Umsatz
<u>19</u>	1.065	0.795	0.022	0.012	329	87
	1.095	0.817	0.024	0.013	329	87
<u>20</u>	1.72	1.475	0.083	0.052	269	87
	1.60	1.365	0.098	0.048	269	87
<u>21</u>	1.210	1.060	0.095	- ^a	269	83
	1.110	0.980	0.088	- ^a	269	83
<u>22</u>	1.295	1.110	0.111	0.055	274,5	89
	1.245	1.070	0.106	0.053	274,5	89
<u>23</u>	0.943	0.746	0.055	0.053	320	89
	1.027	0.816	0.064	0.062	320	89
<u>24</u>	1.155	1.042	0.460	0.455	259	85
	1.105	0.993	0.450	0.446	259	85
<u>25</u>	1.305	1.020	0.020	0.019	350	85
	1.57	1.230	0.024	0.023	350	84
^a Das zugehörige Cyclopenten ist nicht kristallin.						

7. cis-trans-Isomerisierung von 2,2-Diphenyl-1-(cis-styryl)-cyclopropan (6)

Pro Messung löste man ca. 250 mg 6 in 0.5 ml Dekalin, schmolz unter Stickstoff in ein NMR-Rohr ein und tauchte dieses zur Zeit Null in die Polyglykolfüllung eines auf die Meßtemp. vorgeheizten COLORA-Ultrathermostaten Typ HT 13 vollständig ein. In geeigneten Zeitabständen wurde das Röhrchen wieder herausgenommen, mit Eiswasser

abgeschreckt und wieder auf Raumtemp. erwärmt; man zeichnete ein NMR-Spektrum (1 ppm = 15 cm) im Bereich der olefinischen Protonen auf und brachte das Röhrchen wieder ins Heizbad. Das nach 10-12 Halbwertszeiten der Reaktion aufgenommene Spektrum zeigte nur das 60 zuzuordnende Signal und bewies die Einheitlichkeit der Umlagerung.

Das zu jedem Meßpunkt gehörende Spektrum wurde fotokopiert; die zu jedem Protonensignal gehörige Fläche bestimmte man durch Ausschneiden und Wiegen. Bezeichnet man mit A bis L die Massen der einzelnen Peaks, so läßt sich die quantitative Produktanalyse folgendermaßen durchführen (Abb. 19):

$$B + D + E/2 + (F + G + H + I) \cdot 2 + J + K + L = T$$

T bezeichnet die Maßeinheit für 2 Protonen. Die prozentualen Anteile von 5, 6 und 60 am Reaktionsgemisch sind dann

$$(\underline{5}) = 2 \cdot (F + G + H + I) / T \quad (\text{das Doppeldublett bei } \tau \text{ 4.56 wird verwendet})$$

$$(\underline{6}) = (B + D) + (J + K + L - E/2) / T \quad (\text{die Signale bei } \tau \text{ 3.62 und 5.07 werden verwendet})$$

$$(\underline{60}) = E/2 + (J + K + L - B - D) / T \quad (\text{die Signale bei } \tau \text{ 4.05 und 5.25 werden verwendet})$$

Die Peaks A und C (Signale von 5) wurden nicht verwendet; die geringfügige Verwachsung von B und C kann durch Verlängern der rechten Flanke von B auf die Grundlinie behoben werden, ohne einen merklichen Fehler einzuschleppen. J + K + L bedeutet die Summe von H_A in 6 und 3-H in 60. Man erhält deshalb die Intensitäten von H_A in (6) (τ = 5.07) bzw. 3-H in 60 (τ = 5.25), indem man von (J + K + L) E/2 bzw. (B + D) abzieht, da diese Größen die Intensitäten für ein Proton in 6 bzw. 60 darstellen. Die Zuverlässigkeit der Produktanalyse wurde durch Testgemische aus 5, 6 und 60 überprüft wobei die proz. Anteile der Komponenten durch Einwiegen bekannt waren (Tab. 42).

Tab. 42 NMR-spektroskopische Analyse von Testgemischen aus 5, 6 und 60 in Dekalin

% <u>5</u>		% <u>6</u>		% <u>60</u>	
Aus der Einwaage berechnet	Gef.	Aus der Einwaage berechnet	Gef.	Aus der Einwaage berechnet	Gef.
24.5	24.6	46.4	44.9	29.1	30.5
22.1	22.1	49.1	48.2	28.8	29.7
24.5	23.9	31.4	30.6	44.3	45.5
15.0	15.2	22.7	23.0	62.3	61.8
22.3	22.1	65.0	65.6	12.7	12.3

Tab. 43 enthält die proz. Anteile der drei Komponenten des bei der Thermolyse von 6 entstehenden Gemisches in Abhängigkeit von der Zeit t ; die graphische Darstellung findet man zusammen mit nach Lit. 69 berechneten Umsatzkurven in Abb. 21.

Tab. 43 Zeit-Umsatzkurven des Dreikomponentensystems 6, 5 und 60 beim Erhitzen von 6 auf 177.5°C in Dekalin

t (min)	% <u>6</u>	$\log \frac{6_0}{6}$	% <u>5</u>	% <u>60</u>
0	100	0	0	0
10	89.3	0.048	9.5	1.2
20	80.3	0.094	14.5	5.2
30	71.6	0.144	19.5	8.9
38	66.3	0.178	20.8	12.9
46	60.7	0.217	22.4	16.9
54	56.2	0.250	21.1	22.7
62	49.0	0.310	23.0	28.0
72	45.6	0.340	23.0	31.4
82	40.6	0.392	19.6	39.8
92	33.7	0.472	19.3	47.0
102	30.1	0.521	17.5	52.4
112	27.5	0.560	16.6	55.9
122	23.7	0.625	15.8	60.5
132	21.8	0.662	15.0	63.2
145	18.2	0.740	13.8	68.0
		(82 % Umsatz)		

Aus den Zeit-Umsatzwerten von 6 wird die RG-Konstante für die Isomerisierung 6 $\rightarrow$ 5 berechnet.

$$2.303 \log \frac{6_0}{6} = k_a \cdot t; \quad k_a = 2.303 m/60 \text{ (s}^{-1}\text{)}$$

Aus der graphischen Darstellung der Abb. 20 entnimmt man für die Geradensteigung $m = 0.0050 \text{ min}^{-1}$ und damit $k_a = 1.92 \cdot 10^{-4} \text{ (s}^{-1}\text{)}$.

Aktivierungsparameter

Tab. 44 Temperaturabhängigkeit der RG-Konstanten der Isomerisierung 6 $\rightarrow$ 5 in Dekalin

T (K)	$10^3/T$	$\log T$	$10^4 \cdot k_a \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\log k_a + 5$	$\log k_a/T + 7$
437.2	2.288	2.641	0.590	0.771	0.130
442.3	2.261	2.646	0.930	0.968	0.322
450.7	2.219	2.654	1.92	1.283	0.628
457.2	2.187	2.660	3.22	1.508	0.848

Tab. 22 enthält die nach ARRHEY berechneten Aktivierungsgrößen, Abb. 40 zeigt die zugehörige graphische Darstellung.

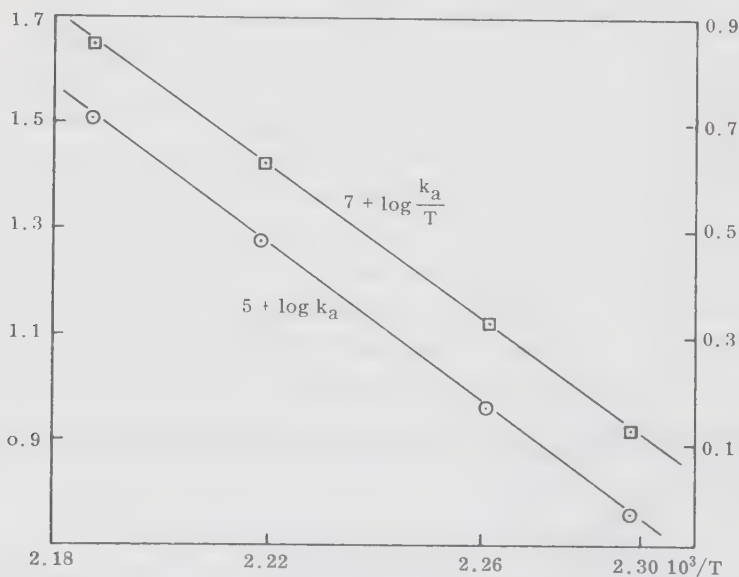


Abb. 40 Temperaturabhängigkeit der Logarithmen der RG-Konstanten für die cis-trans-Isomerisierung von 6 in Dekalin

8. cis-trans-Isomerisierung der 2,2-Diphenyl-1-(cis-2-aryl-vinyl)-cyclopropane
26, 28 und 29

Die Aufstellung der Zeit-Umsatzkurven und die Berechnung von k_a erfolgte wie oben. Die gemessenen Umsätze betrugen 82%, 84% und 76% für 26, 28 und 29; die Geschwindigkeitskonstanten sind in Tab. 23 aufgeführt.

B. Kinetische Untersuchungen am 1,2-Diphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan-System

Die Durchführung der kinetischen Versuche entsprach dem in XII. A. 7 geschilderten Verfahren. Bei 90.0°, 99.5°, 105.8°, 109.6°C nahm man je eine Messung, ausgehend von 230 mg 41 bzw. 42, vor. Bei 120.5°C verfolgte man nur die Thermolyse von 230 mg 41. Die NMR-Spektren wurden im Bereich der olefinischen Protonen mit sweep width 100 Hz (1 ppm = 30 cm) aufgenommen; aus den Fotokopien der Spektren bestimmte man die Signal-Fläche durch Ausschneiden und Wiegen.

Die quantitative Produktanalyse des Dreikomponenten-Systems 41, 42 und 85 wurde folgendermaßen vorgenommen (vgl. Abb. 29). A bis F seien die Massen der einzelnen Peaks. Dann ist die Maßeinheit für 2 Protonen: $T = A + 2 B + C + D + E + F$. Die proz. Anteile der einzelnen Komponenten am Reaktionsgemisch betragen $(41) = (A + C + D + F)/T$ $(42) = E/T$ $(85) = 2 B/T$.

Die Tab. 45 und 46 enthalten die Zeit-Umsatzkurven für die Thermolyse von 41 bzw. 42; die graphische Darstellung findet man zusammen mit den nach Lit. 69 berechneten Umsatzkurven in Abb. 30, 31.

Tab. 45 Zeit-Umsatzkurven für das bei der Thermolyse von 41 in Dekalin bei 99.5°C entstehende Dreikomponentensystem

t (min)	% <u>41</u>	% <u>42</u>	% <u>85</u>
0	100	0	0
6	95.4	2.6	2.0
10	91.5	6.5	2.0
13	88.8	8.2	3.0
16	87.5	9.5	3.0
25	80.4	15.3	4.3
32	76.4	18.1	5.5
40	72.2	21.0	6.8
48	66.9	25.0	8.1
56	64.6	27.5	7.9
64	61.6	29.4	9.0
80	56.1	31.7	12.2
96	49.9	35.0	15.1
146	40.8	38.2	21.0
176	37.0	39.1	23.9
206	35.0	37.5	27.5
233	32.8	37.2	30.0
266	29.5	36.0	34.5
296	26.5	35.7	37.8
363	25.1	30.5	44.4
446	22.4	30.0	48.6
505	19.1	26.6	54.3
575	17.8	24.0	58.2
665	15.0	20.9	64.1
735	14.4	18.4	67.2
790	12.8	17.5	69.7
845	11.9	15.6	72.5
925	10.5	15.4	74.1
975	9.7	12.8	77.5
1050	8.4	11.5	80.1

Tab. 46 Zeit-Umsatzkurven für das bei der Thermolyse von 42 in Dekalin bei 99.5°C entstehende Dreikomponentensystem

t (min)	% <u>42</u>	% <u>41</u>	% <u>85</u>
0	100	0	0
5	97.0	3.0	0
9	92.7	5.2	2.1
18	90.0	7.6	2.4
25	84.3	9.2	6.5
30	81.0	15.5	3.5
35	79.5	15.7	4.8
40	75.6	19.4	5.0
60	70.3	22.5	7.2
70	63.5	26.9	9.6
80	63.7	25.0	11.3
90	63.1	26.6	10.3
100	61.4	27.4	11.2
120	55.4	30.4	14.2
140	51.1	31.3	17.6
161	50.6	30.8	18.6
195	45.7	30.0	24.3
235	43.7	28.0	28.3
255	41.0	29.1	29.9
275	38.7	28.0	33.3
295	37.0	26.5	36.5
325	35.2	26.3	38.5
365	31.8	24.2	44.0
435	29.8	22.0	48.2
495	25.6	20.5	53.9
561	24.8	18.7	56.5
641	20.7	18.0	61.3
705	20.0	15.4	64.6
765	18.3	13.0	68.7
855	15.5	11.0	73.5
905	15.2	10.1	74.7
975	15.1	10.0	74.9
1015	12.0	9.3	78.7

Tab. 28 enthält die aus den experimentellen Umsatzkurven durch Iteration berechneten k_A bis k_D .

Aktivierungsparameter

Tab. 47 Temperaturabhängigkeit der RG-Konstanten der Tab. 28

T (K)	$10^3/T$	$\log T$	$10^4 \cdot k \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\log k + 5$	$\log k/T + 7$
a) $\underline{41} \longrightarrow \underline{42}$ mit k_A					
363.2	2.753	2.560	0.470	0.672	0.112
372.7	2.683	2.571	1.20	1.079	0.508
379.0	2.639	2.579	2.02	1.305	0.726
382.8	2.612	2.583	2.93	1.467	0.884
393.7	2.540	2.595	7.64	1.883	1.288
b) $\underline{42} \longrightarrow \underline{41}$ mit k_B					
363.2	2.753	2.560	0.350	0.544	0.984
372.7	2.683	2.571	0.950	0.978	1.407
379.0	2.639	2.579	1.66	1.220	1.641
382.8	2.612	2.583	2.23	1.348	1.765
393.7	2.540	2.595	6.20	1.792	2.197
c) $\underline{41} \longrightarrow \underline{85}$ mit k_C					
363.2	2.753	2.560	0.113	0.053	0.493
372.7	2.683	2.571	0.275	0.439	0.868
379.0	2.639	2.579	0.530	0.724	1.145
382.8	2.612	2.583	0.770	0.886	1.303
393.7	2.540	2.595	1.86	1.270	1.675
d) $\underline{42} \longrightarrow \underline{85}$ mit k_D					
363.2	2.753	2.560	0.085	0.929	0.369
372.7	2.683	2.571	0.235	1.371	0.800
379.0	2.639	2.579	0.360	1.556	0.977
382.8	2.612	2.583	0.570	1.756	1.173
393.7	2.540	2.595	1.75	2.243	1.648

Die mit ARRHEY berechneten Aktivierungsparameter finden sich in Tab. 28, die Abb. 41 zeigt als Beispiel eine graphische Darstellung.

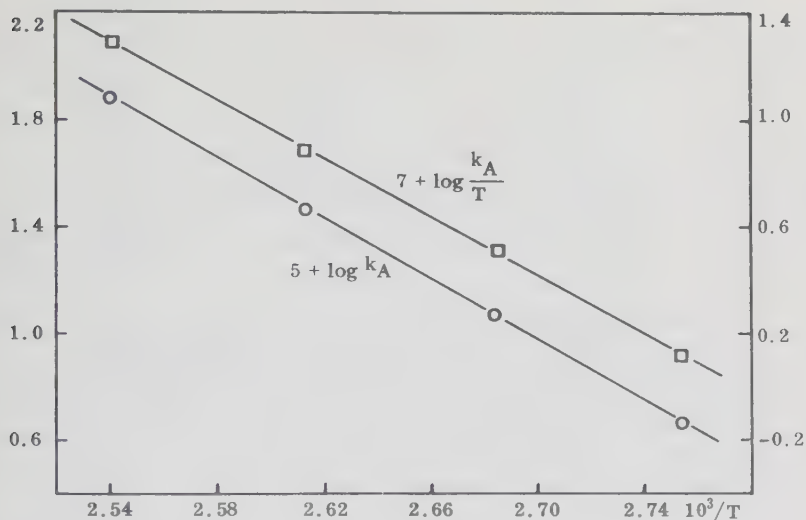


Abb. 41 Temperaturabhängigkeit der Logarithmen der RG-Konstanten für die cis-trans-Isomerisierung von cis-1,2-Diphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan (41)

C. Kinetische Versuche mit 1,2,2-Triphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan (55)

1. Racemisierung

Das Meßverfahren war dasselbe wie in XII. A. 1a. Man benötigte für jede Messung ca. 150 mg 55 in 7 ml Dekalin; die erhaltenen Anfangs- und Enddrehwerte erscheinen in Tab. 48. Ein kinetisches Beispiel ist in Tab. 49 aufgeführt.

Tab. 48 Anfangs- und Enddrehwerte für die thermische Racemisierung von 55 in Dekalin

Temperatur °C	α_0 (365 nm)	α_∞ (365 nm)
50.0	-3.64 ⁰ , -3.00 ⁰	+3.46 ⁰ , +2.86 ⁰
60.0	-3.14 ⁰ , -2.94 ⁰	+3.70 ⁰ , +3.41 ⁰
65.0	-2.60 ⁰ , -2.56 ⁰	+3.10 ⁰ , +3.26 ⁰
70.0	-2.27 ⁰ , -2.38 ⁰	+3.00 ⁰ , +3.30 ⁰
74.9	-2.76 ⁰ , -3.20 ⁰	+3.25 ⁰ , +3.80 ⁰

Tab. 49 Kinetik der thermischen Racemisierung von 55 in Dekalin bei 74.9°C;
jew. 11 mg in 0.5 ml Dekalin; 0.5 dm-Rohr

t (min)	α_t	$\alpha_t - \alpha_\infty$	$\log \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}$
0	-2.76°	-6.01°	0.000
6	-1.59°	-4.84°	0.094
12	-0.61°	-3.88°	0.190
18	+0.08°	-3.17°	0.277
24	+0.72°	-2.53°	0.373
30	+1.21°	-2.04°	0.468
36	+1.62°	-1.63°	0.566
43	+2.01°	-1.24°	0.685
48	+2.21°	-1.04°	0.762
55	+2.45°	-0.80°	0.875
60	+2.59°	-0.66°	0.960
66	+2.72°	-0.53°	1.054
72	+2.84°	-0.41°	1.166
			(93 % Umsatz)

Aus der Geradensteigung $m = 0.0158 \text{ (min}^{-1}\text{)}$ erhält man für $k_{\text{rac}} + k_{\text{isom}} = p$ nach:

$$2.303 \log \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} = p \cdot t \quad p = 2.303 m / 60 = 6.10 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Die übrigen Werte für $k_{\text{rac}} + k_{\text{isom}}$ und k_{rac} findet man in Tab. 26.

Aktivierungsparameter

Tab. 50 Temperaturabhängigkeit der k_{rac} -Werte für die thermische Racemisierung von 55 in Dekalin

T (K)	$10^3/T$	$\log T$	$10^4 \cdot k_{\text{rac}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\log k_{\text{rac}} + 5$	$\log k_{\text{rac}}/T + 8$
323.2	3.095	2.509	0.258	0.411	0.902
333.2	3.002	2.523	0.872	0.940	1.417
338.2	2.957	2.529	1.47	1.167	1.638
343.2	2.914	2.536	2.57	1.410	1.870
348.1	2.873	2.542	4.135	1.616	2.065

Tab. 26 enthält die mit ARRHEY berechneten Aktivierungsdaten, Abb. 42 bringt die graphische Darstellung.

2. Ringerweiterung

Die kinetische Methode ist in XII.A.5a beschrieben. Für jede Messung verwandte man ca. 1.2 mg 55 in 25.0 ml Dekalin, die Meß-Wellenlänge war 295 nm; Kontrollbestimmungen bei 280 und 290 nm erbrachten identische Resultate. Aus den bekannten Extinktionskoeffizienten von 55 und 82 (vgl. Abb. 25) wurden mit den E'_O -Werten die Endextinktionen errechnet. In Tab. 51 findet man die bei den durchgeführten Messungen gefundenen Anfangs- und Endextinktionen, Tab. 52 bringt ein Beispiel eines kinetischen Versuches.

Tab. 51 Bei 295 nm gemessene Anfangs- und Endextinktionen sowie theoretische Endwerte der Ringerweiterung von 55 zu 82 in Dekalin

Temperatur °C	E'_O	E_O	E_∞	E_{th}
65.0	0.705	0.638	0.068	0.066
	0.940	0.850	0.097	0.089
70.0	0.500	0.420	0.045	0.044
	0.661	0.562	0.059	0.057
80.0	0.740	0.532	0.068	0.070
	0.985	0.722	0.092	0.093
85.0	0.736	0.420	0.069	0.070
	0.981	0.577	0.093	0.092

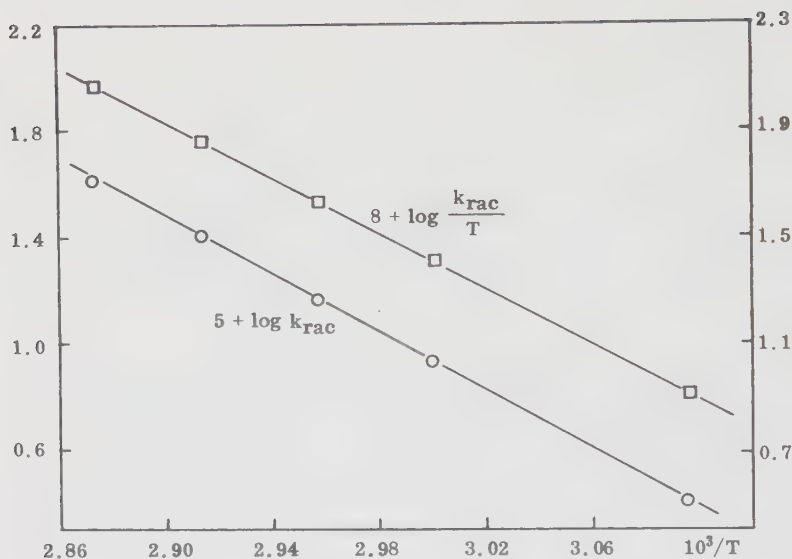


Abb. 42 Temperaturabhängigkeit der Logarithmen der RG-Konstanten der Racemisierung von 1,2,2-Triphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan (55) in Dekalin

Tab. 52 Kinetik der Ringweiterung von 55 zu 82 in Dekalin bei 85.0°; 1.5 mg in 25 ml Dekalin, 0.5 cm-Küvette

t (min)	E	E - E _∞	$\log \frac{E_0 - E_{\infty}}{E - E_{\infty}}$
0	0.420	0.351	0.000
5	0.363	0.294	0.076
10	0.316	0.247	0.152
15	0.276	0.207	0.229
20	0.243	0.174	0.304
25	0.216	0.147	0.377
30	0.190	0.121	0.462
35	0.170	0.101	0.539
40	0.154	0.085	0.616
50	0.129	0.060	0.767
60	0.111	0.042	0.922

Aus der graphischen Darstellung erhält man die Geradensteigung $m = 0.01525 \text{ (min}^{-1}\text{)}$ und für die RG-Konstante

$$2.303 \cdot \log \frac{E_0 - E_\infty}{E - E_\infty} = k_{\text{isom}} \cdot t; \quad k_{\text{isom}} = \frac{2.303 \text{ m}/60}{5.86} = 5.86 \cdot 10^{-4} \text{ (s}^{-1}\text{)}$$

Aktivierungsparameter

Tab. 53 Temperaturabhängigkeit der RG-Konstanten für die Ringerweiterung von 55 zu 82 in Dekalin

T (K)	$10^3/T$	log T	$10^4 \cdot k_{\text{isom}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	log $k_{\text{isom}} + 5$	log $k_{\text{isom}}/T + 7$
338.2	2.957	2.529	0.659	0.819	0.290
343.2	2.914	2.536	1.17	1.068	0.533
353.2	2.832	2.548	3.46	1.539	0.991
358.2	2.792	2.554	5.86	1.768	1.214

Die mit ARRHEY berechneten Aktivierungsparameter sind in Tab. 25 aufgeführt, Abb. 43 zeigt die graphische Darstellung.

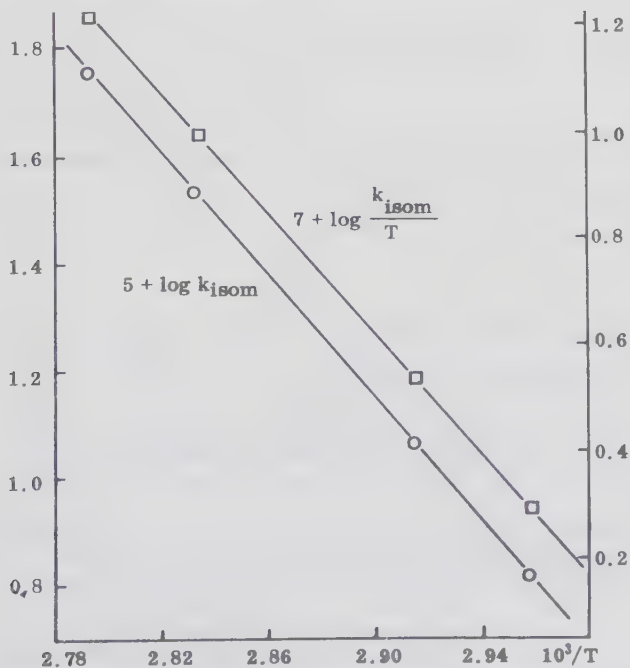


Abb. 43 Temperaturabhängigkeit der Logarithmen der RG-Konstanten für die Ringerweiterung von 1,2,2-Triphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan (55) in Dekalin

Anhang 1

$k_{inv} = Ak_{isom}$; mit Gl. (6) und (7) folgt:

$$\frac{k_1 k_{-1} k_R}{(k_{-1} + k_2 + k_R)^2 - k_R^2} + \frac{\bar{k}_1 \bar{k}_{-1} \bar{k}_R}{(\bar{k}_R + \bar{k}_{-1})^2 - \bar{k}_R^2} = \frac{A k_1 k_2 (k_{-1} + k_2 + 2k_R)}{(k_{-1} + k_2 + k_R)^2 - k_R^2} ;$$

$$\frac{\bar{k}_1 \bar{k}_{-1} \bar{k}_R}{\bar{k}_1^2 + 2\bar{k}_{-1}\bar{k}_R} = \frac{A k_1 (k_{-1}k_2 + k_2^2 + 2k_2k_R) - k_1k_{-1}k_R}{k_{-1}^2 + 2k_{-1}k_2 + 2k_{-1}k_R + 2k_2k_R + k_2^2} ;$$

$$\frac{\bar{k}_1 \bar{k}_R}{\bar{k}_1 + 2\bar{k}_R} = \frac{A k_1 (k_{-1}k_2 + k_2^2 + 2k_2k_R) - k_1k_{-1}k_R}{k_{-1}^2 + 2k_{-1}k_2 + 2k_{-1}k_R + 2k_2k_R + k_2^2} .$$

Mit $\bar{k}_R = k_R$, $\bar{k}_{-1} = k_{-1}$, $\bar{k}_1 = gk_1$ geht diese Gleichung über in

$$\frac{g k_R}{k_{-1} + 2k_R} = \frac{A k_{-1}k_2 + Ak_2^2 + 2Ak_2k_R - k_{-1}k_R}{k_{-1}^2 + 2k_{-1}k_2 + 2k_{-1}k_R + 2k_2k_R + k_2^2} ;$$

$$gk_{-1}^2k_R + 2gk_{-1}k_2k_R + 2gk_{-1}k_R^2 + 2gk_2k_R^2 + gk_2^2k_R = Ak_{-1}^2k_2 + Ak_{-1}k_2^2 + 2Ak_{-1}k_2k_R - k_{-1}^2k_R + 2Ak_{-1}k_2k_R + 2Ak_2^2k_R + 4Ak_2k_R^2 - 2k_{-1}k_R^2 .$$

Man setzt $k_R = fk_2$ und $k_{-1} = xk_2$.

$$gfk_{-1}^2k_2 + 2gfk_{-1}k_2^2 + 2gf^2k_{-1}k_2^2 + 2gf^2k_2^3 + gfk_2^3 = Ak_{-1}^2k_2 + Ak_{-1}k_2^2 + 2Afk_{-1}k_2^2 - fk_{-1}^2k_2 + 2Afk_{-1}k_2^2 + 2Afk_2^3 + 4Af^2k_2^3 - 2f^2k_{-1}k_2^2 .$$

Nach Division durch k_2^3 erhält man unter Berücksichtigung von $x = \frac{k_{-1}}{k_2}$

$$gfx^2 + 2gfx + 2gf^2x + 2gf^2 + gf = Ax^2 + Ax + 2Afx - fx^2 + 2Afx + 2Af + 4Af^2 - 2f^2x ;$$

$$x^2[f(g+1) - A] + x(2gf + 2gf^2 - A - 4Af + 2f^2) + (2gf^2 + gf - 2Af - 4Af^2) = 0 \quad (\text{Gl. (8)}).$$

Gl. (8) stellt eine Hyperbel-Schar mit dem Scharparameter g dar. Physikalisch sinnvoll sind nur die durch den im ersten Quadranten der fx -Ebene liegenden Hyperbeläste dargestellten Lösungsmengen.

Für die genannten Hyperbeläste erhält man als Asymptoten:

$x \rightarrow \infty$: Bei diesem Grenzübergang werden alle Glieder in Gl. (8) bedeutungslos, die x nicht oder nur in erster Potenz enthalten. Also ist

$$x^2 [f(g+1) - A] = 0 \quad : x^2$$

$$f = \frac{A}{g+1} \quad \text{Gl. (10)}$$

$f \rightarrow \infty$: Bei diesem Grenzübergang kann man alle Glieder von Gl. (8) vernachlässigen, die kein f^2 enthalten. Gl. (8) geht dann über in Gl. (9).

$$2f^2x(g+1) + 2f^2(g-2A) = 0 \quad : 2f^2$$

$$x = \frac{2A-g}{g+1} \quad \text{Gl. (9)}$$

Mit $f = x$ entartet Gl. (8) zu Gl. (23).

$$x^3(g+1) - Ax^2 + 2gx^3 + 2gx^2 - Ax - 4Ax^2 + 2x^3 + 2gx^2 + x^2 - 2Ax - 4Ax^2 = 0 \quad : x$$

$$3x^2(g+1) + x(4g-9A+1) - 3A = 0. \quad \text{Gl. (23)}$$

Anhang 2

$$\log 2 + \log \left[\frac{k_1 k_{-1} k_R}{(k_{-1} + k_2 + k_R)^2 - k_R^2} + \frac{\overline{k_1 k_{-1} k_R}}{(\overline{k_{-1}} + \overline{k_R})^2 - \overline{k_R}^2} \right] = a + b \log k_1 +$$

$$b \log k_2 + b \log (k_{-1} + k_2 + 2k_R) - b \log \left[(k_{-1} + k_2 + k_R)^2 - k_R^2 \right] \quad \text{Gl. (11')}$$

1. Prämisse: $\overline{k_1} = k_1, \overline{k_R} = k_R, \overline{k_{-1}} = k_{-1}, k_R \gg k_{-1}, k_2$

$$k_{\text{inv}} = \frac{2k_1 k_{-1} k_R}{(k_{-1} + k_R)^2 - k_R^2} = \frac{2k_1 k_R}{k_{-1} + 2k_R}$$

$$k_{\text{isom}} = \frac{k_1 k_2 (k_{-1} + 2k_R)}{k_{-1} (k_{-1} + 2k_R)} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$$

Mit $k_R \gg k_{-1}, k_2$

$$k_{\text{inv}} = k_1$$

Damit ist nach Gl. (11')

$$\log 2 + \log k_1 = a + b \log k_1 + b \log k_2 - b \log k_{-1}$$

$$\log k_1 = \frac{1}{b-1} \left(b \log \frac{k_{-1}}{k_2} - a + \log 2 \right)$$

Nach dieser Beziehung kann bei Gültigkeit von Gl. (11) ein Ansteigen von k_1 bei Wechsel des Substituenten auf ein Ansteigen von k_{-1} oder eine Verringerung von k_2 zurückgeführt werden.

2. Prämisse: $\bar{k}_1 = k_1, \bar{k}_R = k_R, \bar{k}_{-1} = k_{-1}, k_{-1} \gg k_R, k_2$

$$k_{\text{inv}} = \frac{2k_1 k_R}{k_{-1}}$$

$$2 \log 2 + \log k_1 + \log k_R - \log k_{-1} = a + b \log k_1 + b \log k_2 - b \log k_{-1}$$

$$\log k_1 = \frac{2 \log 2 - a}{b-1} + \frac{\log k_R - \log k_{-1}}{b-1} - \frac{b (\log k_2 - \log k_{-1})}{b-1}$$

Hier wird eine Änderung von k_1 beim Substituentenwechsel auf k_{-1}, k_R und k_2 zurückgeführt, ohne daß eine leicht interpretierbare Beziehung sichtbar wird.

LITERATURVERZEICHNIS

1. T.S. CHAMBERS und G.B. KISTIAKOWSKY, J.Amer.Chem.Soc. 56, 399 (1934).
2. B.S. RABINOVITCH, E.W. SCHLAG und K.B. WIBERG, J.Chem.Phys. 28, 504 (1958);
E.W. SCHLAG und B.S. RABINOVITCH, J.Amer.Chem.Soc. 82, 5996 (1960).
3. N.B. SLATER, Proc.Roy.Soc., Ser.A 218, 224 (1953);
F.T. SMITH, J.Chem.Phys. 29, 235 (1959).
4. S.W. BENSON, J.Phys.Chem. 72, 1866 (1968); J.Chem.Phys. 34, 524 (1961).
5. R. HOFFMANN, J.Amer.Chem.Soc. 90, 1475 (1968).
- 6a. L. SALEM, J.C.S.Chem.Comm. 1970, 981;
b. L. SALEM, Bull.Soc.Chim.France 1970, 3161;
c. Y. JEAN und L. SALEM, J.C.S.Chem.Comm. 1971, 382;
d. L. SALEM und C. ROWLAND, Angew.Chem. 84, 86 (1972);
e. J.A. HORSLEY, Y. JEAN, C. MOSER, L. SALEM, R.M. STEVENS und J.S. WRIGHT, J.Amer.Chem.Soc. 94, 279 (1972).
7. E.W. YANKEE und D.J. CRAM, J.Amer.Chem.Soc. 92, 6238 (1970).
8. J.A. BERSON und J.M. BALQUIST, J.Amer.Chem.Soc. 90, 7343 (1968).
9. R.G. BERGMAN und W.L. CARTER, J.Amer.Chem.Soc. 91, 7411 (1969).
10. R.J. CRAWFORD und T.R. LYNCH, Can.J.Chem. 46, 1457 (1968).
11. D.W. SETSER und B.S. RABINOVITCH, J.Chem.Phys. 35, 1840 (1961);
H.E. ZIMMERMAN und R.L. MORSE, J.Amer.Chem.Soc. 90, 954 (1968);
H.E. ZIMMERMAN, K.G. HANCOCK und G.C. LICKE, ebenda 90, 4892 (1968);
G.S. HAMMOND, P. WYATT, Ch.D. de BOER und N.J. TURRO, ebenda 86,
2532 (1964); W.v.E. DOERING und M. JONES Jr., Tetrahedron Lett. 1963, 791.
12. C.G. OVERBERGER und A.E. BORCHERT, J.Amer.Chem.Soc. 82, 1007 (1960).
13. H.M. FREY und D.C. MARSHALL, J.Chem.Soc. 1962, 3981.
14. C.S. ELLIOTT und H.M. FREY, J.Chem.Soc. 1965, 4289.
15. R.J. ELLIS und H.M. FREY, J.Chem.Soc. 1964, 4188.
16. A.D. KETLEY und J.L. Mc CLANAHAN, J.Org.Chem. 30, 942 (1965).
17. A.D. KETLEY, Chem.Ind. 1965, 509.
18. C.L. WILSON, J.Chem.Soc. 1967, 58.
19. S.W. BENSON, Thermochemical Kinetics, John Wiley and Sons, Inc.,
New York, London, Sydney 1968, S. 178-181.
20. R.S. ATKINSON und C.W. REES, J.C.S. Chem.Comm. 1967, 1232.
21. M.R. WILLCOTT und V.H. CARGLE, J.Amer.Chem.Soc. 89, 723 (1967);
21a. dieselben, unveröffentlichte Ergebnisse.
22. R.B. WOODWARD und R. HOFFMANN, Angew.Chem. 81, 797 (1969).
23. W.R. ROTH und T. SCHMIDT, 20 Jahre Fonds der Chemischen Industrie, S. 215,
Frankfurt, 1970.

24. P.H. MAZZOCCHI und H.J. TAMBURIN, J.Amer.Chem.Soc. 92, 7220 (1970).
25. M.C. FLOWERS und H.M. FREY, J.Chem.Soc. 1961, 3547.
26. D.M. GOLDEN, A.S. RODGERS und S.W. BENSON, J.Amer.Chem.Soc. 88, 3196 (1966);
- 26a. C.A. WELLINGTON, J.Phys.Chem. 66, 1671 (1962).
27. R. HUISGEN, R. SUSTMANN und K. BUNGE, Chem.Ber. 105, 1324 (1972).
28. P. CAMELLA, Universität München, Versuche 1967/68.
29. B. SCHMOLKE, Dissertation, Universität München 1973.
30. A. OHTA, Universität München, Versuche 1966.
31. R. HUISGEN, Angew.Chem. 75, 604, 742 (1963).
32. A. MAERCKER, Org.Reactions 14, 270 (1965).
33. H.M. WALBORSKY und F.M. HORNYAK, J.Amer.Chem.Soc. 77, 6026 (1955).
34. F. WEYGAND, G. EBERHARDT, H. LINDEN, F. SCHÄFER und J. EIGEN, Angew.Chem. 65, 525 (1953).
35. H.A. STAAB und H. BRÄUNLING, Liebigs Ann.Chem. 654, 119 (1962).
36. A.O. BEDENBAUGH, J.H. BEDENBAUGH, W.A. BERGIN und J.D. ADKINS, J.Amer.Chem.Soc. 92, 5774 (1970).
37. L. HORNER und H. RÖDER, Chem.Ber. 103, 2984 (1970).
38. H.C. BROWN und Ch.P. GARG, J.Amer.Chem.Soc. 86, 1085 (1964).
39. H.C. BROWN und A. TSUKAMOTO, J.Amer.Chem.Soc. 83, 4549 (1961).
40. H.M. WALBORSKY, Privatmitteilung an Herrn Prof. Huisgen, 1969;
- 40a. H.M. WALBORSKY, L. BARASH, A.E. YOUNG und F.J. IMPASTATO, J.Amer.Chem.Soc. 83, 2517 (1961);
- 40b. D.J. CRAM und F.A. Abd ELHAFEZ, J.Amer.Chem.Soc. 74, 5828 (1952).
- 41a. S. SAREL, J. YOVELL und M. SAREL-IMBER, Angew.Chem. 80, 592 (1968);
- 41b. H. GÜNTHER, H. KLOSE und D. WENDISCH, Tetrahedron 25, 2047 (1969);
- 41c. G.R. de MARE und J.S. MARTEN, J.Amer.Chem.Soc. 88, 5033 (1966);
- 41d. A. de MELJERE und W. LÜTTKE, Tetrahedron 25, 2047 (1969).
42. C. PASCUAL, J. MEIER und W. SIMON, Helv.Chim.Acta 49, 164 (1966).
43. H.A. STAAB, Einführung in die theoretische Organische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, 1964, S. 381.
44. M. SCHLOSSER, Angew.Chem. 78, 115, 677 (1966).
45. H. MEERWEIN, E. BÜCHNER und K. van EMSTER, J.Prakt.Chem. (2) 152, 256 (1939).
46. G.A.R. KON, J.Chem.Soc. 1948, 224.
47. P. CAMELLA, Arbeitsbericht 1972.
48. von Herrn Dr. R. KNORR freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

49. C. REICHARDT und K. DIMROTH, Fortschr.Chem.Forsch. 11, 1 (1968);
C. REICHARDT, Lösungsmittel-Effekte in der Organischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, 1969.
50. G. STEINER und R. HUISGEN, J.Amer.Chem.Soc. 95, 5056 (1973).
51. C.G. OVERBERGER, M.T. O' SHAUGNESSY und H. SHALIT, J.Amer.Chem.Soc. 71, 2661 (1949).
52. C. RÜCHARDT und H. SCHWARZER, Chem.Ber. 99, 1861, 1871 (1966).
53. C. RÜCHARDT und H. BÖCK, Chem.Ber. 104, 577 (1971).
54. K. DAHL, Universität München, Versuche 1966.
55. H. SEIDL, Mitteilung an Herrn Prof. Huisgen, 1967.
56. A.D. WALSH, Trans. Faraday Soc. 45, 179 (1949).
- 57a. W.v.E. DOERING und W.R. ROTH, Tetrahedron 19, 715 (1963);
- 57b. C. WALLING und W. THALER, J.Amer.Chem.Soc. 83, 3877 (1961).
- 58a. R.J. CRAWFORD und A. MISHRA, J.Amer.Chem.Soc. 88, 3963 (1966);
- 58b. G.L. CLOSS, L.R. KAPLAN und V.I. BENDALL, ebenda 89, 3376 (1967);
- 58c. J.G. KUDERNA, J.W. SIMS, F.J. WIKSTROM und S.B. SOLOWAY, ebenda 81, 382 (1959).
59. T. MARTINI und J.A. KAMPMEIER, Angew.Chem. 82, 216 (1970).
60. H.D. MARTIN, Chem.Ber. 107, 477 (1974).
61. G.S. HAMMOND, J.Amer.Chem.Soc. 77, 334 (1955).
62. Übersicht: J.P. LOWE, Progress Phys.Org.Chem. 6, 1 (1968).
63. P. KRUSIC, P. MEAKIN und J. JESSON, J.Phys.Chem. 61, 1570 (1964).
64. L.P. HAMMETT, Physical Organic Chemistry, Mc Graw-Hill Book Co., New York 1970, Kapitel XI.
- 65a. L. BENATI, N. La BARBA, M. TIECCO und A. TUNDO, J.Chem.Soc. B 1969, 1253;
- 65b. C.M. CAMAGGI, R. LEARDINI, M. TIECCO und A. TUNDO, J.Chem.Soc. B 1969, 1251;
- 65c. C.E. GRIFFIN und K.R. MARTIN, J.C.S. Chem.Comm. 1965, 154;
- 65d. R. HUISGEN, F. JAKOB und R. GRASHEY, Chem.Ber. 92, 2206 (1959).
- 66a. M. LEVY und M. SZWARC, J.Amer.Chem.Soc. 77, 1949 (1955);
- 66b. W.J. HEILMAN, A. REMBAUM und M. SZWARC, J.Chem.Soc. 1957, 1127.
67. A. STREITWIESER Jr., Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, John Wiley and Sons, New York 1961, S. 335, 336 und 398.
68. z.B. A.A. FROST und R.G. PEARSON, Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen, Verlag Chemie, Weinheim, 1964, S. 154.
69. E. Mc LAUGHLIN und R.W. ROZETT, Chem.Tech. 1971, 120.
70. J.E. DOUGLAS, B.S. RABINOVITCH und F.S. LOONEY, J.Chem.Phys. 23, 315 (1955).
71. G.B. KISTIAKOWSKY und W.R. SMITH, J.Amer.Chem.Soc. 56, 638 (1934).

- 72a. J.L. FRANKLIN und F.H. FIELD, J.Amer.Chem.Soc. 75, 2819 (1953);
72b. M. SZWARC und A.H. SHEON, J.Chem.Phys. 18, 237 (1950);
72c. J.B. HOMER und F.P. LOSSING, Can.J.Chem. 44, 2211 (1966);
72d. J.A. BERSON und E.J. WALSH, J.Amer.Chem.Soc. 90, 4730 (1968);
72e. R.J. FIELD und P.J. ABELL, ebenda 91, 7226 (1969);
72f. Lit. 19, S. 215;
72g. D.M. GOLDEN, N.A. GAC und S.W. BENSON, J.Amer.Chem.Soc. 91, 2136 (1969);
72h. W.v.E. DOERING und G.H. BEASLEY, Tetrahedron 29, 2231 (1973);
72i. W.R. ROTH, G. RUF und Ph.W. FORD, Chem.Ber. 107, 48 (1974);
72j. K.W. EGGER, D.M. GOLDEN und S.W. BENSON, J.Amer.Chem.Soc. 86,
5420 (1964);
72k. M.J.S. DEWAR und H.N. SCHMEISING, Tetrahedron 11, 96 (1960).
73. J.A. KERR, Chem.Reviews 66, 465 (1966).
74. M.J. JORGENSEN, J.Amer.Chem.Soc. 91, 6432 (1969).
75. J. HINE, J.Amer.Chem.Soc. 88, 5525 (1966).
76. Lit. 68, S. 41.
77. L.B. RODEWALD und C.H. de PUY, Tetrahedron Lett. 1964, 2951.
78a. M. KARPLUS, J.Amer.Chem.Soc. 85, 2870 (1963);
78b. S. STERNHELL, Quart.Rev.(London) 23, 236 (1969).
79. D.Y. CURTIN, Stereochemical Control of Organic Reactions, Record chem.Progr.
(Kresge-Hooker Sci.Lib.) 15, 111 (1954);
E.L. ELIEL, Stereochemie der Kohlenstoff-Verbindungen, Verlag Chemie,
Weinheim 1966, S. 290.
80. W. BUNGE in HOUBEN-WEYL, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl.
Bd. I/2, S. 765, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1959.
81. A. WEISSBERGER und E.S. PROSKAUER, Organic Solvents, Bd. VII von
Technique of Organic Chemistry, Interscience Publishers, New York 1955.
82. Firmenschrift: Lösungsmittel-Reinigung mit Aluminiumoxid, WOELM-Mitteil.
AL 7.
83. P. EBERHARD, Dissertation Universität München, 1971.
84. J.B. MILLER, J.Org.Chem. 24, 560 (1959).
85. P. LAUR, Universität München, Versuche 1960.
86. P. YATES und B.L. SHAPIRO, J.Org.Chem. 23, 759 (1958).
87. G.L. CLOSS und R.A. MOSS, J.Amer.Chem.Soc. 86, 4042 (1964).
88. G.R. AMES und W. DAVEY, J.Chem.Soc. 1958, 1794.
89. R. FUSON und C.H. Mc KEEVER, Org.Reactions 1, 70 (1942).
90. A. LAPWORTH und J.B. SHOESMITH, J.Chem.Soc. 121, 1391 (1922).
91. H. FELKIN, Bull.Soc.Chim.France 1951, 347.
92. K. FRIEDRICH und H. HENNING, Chem.Ber. 92, 2756 (1959).

93. H. GILMAN, *Org.Reactions* 4, 352 (1960).
94. Bedienungsanleitung zum Gerät LEP, Carl-Zeiss-Werke, S. 7.
95. M.C. FLOWERS und H.M. FREY, *Proc.Roy.Soc., Ser.A* 260, 424 (1961).
96. C.S. ELLIOTT und H.M. FREY, *J.Chem.Soc.* 1964, 900.
97. M. ARAI und R.J. CRAWFORD, *Can.J.Chem.* 50, 2158 (1972).
98. M.A. BATTISTE, B. HALTON und R.H. GRUBBS, *J.C.S.Chem.Comm.* 1967, 967.
99. R.J. ELLIS und H.M. FREY, *J.Chem.Soc.* 1964, 959.
100. R.A. MITSCH und E.W. NEUVAR, *J.Phys.Chem.* 70, 546 (1966).
101. H. PRINZBACH, H. HAGEMANN, J.H. HARTENSTEIN und R. KITZING, *Chem.Ber.* 98, 2201 (1965).
- 102a. E. HÜCKEL, *Z.Phys.* 83, 632 (1933);
- 102b. L. PAULING und G.W. WHELAND, *J.Chem.Phys.* 1, 362 (1933);
- 102c. G.W. WHELAND, ebenda 2, 474 (1934).
103. W.v.E. DOERING und K. SACHDEV, *J.Amer.Chem.Soc.* 96, 1168 (1974).
104. J.J. THROSSELL, *Int.J.Chem.Kinet.* 4, 273 (1972).
105. D.F. McMILLEN, D.M. GOLDEN und S.W. BENSON, *J.Amer.Chem.Soc.* 94, 4403 (1972).
106. J.H. GEORGAKAKOS, B.S. RABINOVITCH und C.W. LARSON, *Int.J.Chem.Kinet.* 3, 535 (1971).
107. M.J. GIBIAN und R.C. CORLEY, *Chem.Reviews* 73, 441 (1973).
108. K. ZIEGLER, P. ORTH und K. WEBER, *Liebigs Ann.Chem.* 504, 131 (1933).
109. H. LANKAMP, W.T. NAUTA und C. McLEAN, *Tetrahedron Lett.* 1968, 249.
110. F.S. D'IAKOVSKII, N.N. BUBNOV und A.E. SHILOV, *Doklad.Akad.Nauk SSSR* 122, 629 (1958).
111. H.E. O NEAL und S.W. BENSON, *Int.J.Chem.Kinet.* 2, 423 (1970).
112. G.R. FREEMAN, *Can.J.Chem.* 44, 245 (1966).
113. R.S. MULLIKEN, C.A. RIEKE, D. ORLOFF und H. ORLOFF, *J.Chem.Phys.* 17, 1248 (1949).
114. P.v.R. SCHLEYER, J.E. WILLIAMS und K.R. BLANCHARD, *J.Amer.Chem.Soc.* 92, 2377 (1970).
115. R. SUSTMANN und H. TRILL, *J.Amer.Chem.Soc.*, im Druck.

Lebenslauf

Am 5. August 1944 wurde ich als Sohn des prakt. Arztes Dr. Johann Mulzer und seiner Ehefrau Aloisia, geb. Schrettenseger, in Prien am Chiemsee geboren. Nach vierjährigem Besuch der Volksschule in Rosenheim trat ich 1954 in die dortige Oberrealschule (nunmehr Finsterwalder-Gymnasium) über und erwarb im Juli 1963 das Reifezeugnis. Im Wintersemester 1963/64 begann ich an der Universität München mit dem Studium der Chemie und legte dort im Mai 1966 die Diplomchemiker-Vorprüfung und im Dezember 1968 den mündlichen Teil des Diplomchemiker-Hauptexamens ab. Seit Januar 1969 arbeite ich unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. R. Huisgen an meiner Diplom- und Doktorarbeit. Von November 1963 bis Oktober 1970 war ich Stipendiat der Stiftung Maximilianum. Als wissenschaftliche Hilfskraft war ich von September 1969 bis Januar 1970 beschäftigt, seit Januar 1970 verwalte ich die Stelle eines wissenschaftlichen Assistenten.

